

Peter Buck, Rolf Gleiter* und Gert Köbrich

Zur Thermolyse von *o*-Nitro-phenyllithium

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg und dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel*

(Eingegangen am 19. Dezember 1969)

Die in THF ab -100° einsetzende Thermolyse von *o*-Nitro-phenyllithium (**1**) führt nicht zu Dehydrobenzol, sondern zu einem Dimeren, dessen Oxydation mit Chloramcisensäuremethylester 2,2'-Dinitro-biphenyl ergibt. Die Aromaten werden beidseits über die anionischen Kohlenstoffatome verknüpft. Es wird ein durch eine MO-Betrachtung gestützter Mechanismus vorgeschlagen, nach dem **1** vor der Dimerisierung unter Multiplizitätsänderung in ein Radikalanion-Radikal **16** übergeht.

Thermolysis of *o*-Nitrophenyllithium

The thermolysis of *o*-nitrophenyllithium (**1**) in THF above -100° does not lead to dehydrobenzene, but instead to a dimeric species. Oxidation of the dimer with methyl chloroformate yields 2,2'-dinitrobiphenyl. The aromatic rings are linked together at the formerly anionic carbon atoms. A mechanism is proposed in which the radical of an anionradical (**16**) is formed from **1** by a singlet-triplet transition prior to dimerization. This view is supported by a MO consideration.

Gemäß den voranstehenden Arbeiten^{1,2)} können zahlreiche Nitroaryllithium-Verbindungen bei tiefer Temperatur durch Br/Li-Austausch an Nitrobromaromaten synthetisiert werden. Die neuen Metallorganyle sind im Gegensatz zum Phenyllithium und vielen seiner „normalen“ Substitutionsprodukte außerordentlich thermolabil. Ihre Zersetzungstemperatur läßt sich recht genau erkennen, wenn man die unterhalb -100° bereiteten THF-Lösungen unter angenähert adiabatischen Bedingungen langsam auf -25° erwärmt und den Anstieg der Innentemperatur zeitabhängig registriert. Beim *o*-Nitro-phenyllithium (**1**) zeigen sich in der Temperatur/Zeit-Kurve zwei Knickpunkte bei -100° (!) und -40° , die Beginn und Ende des exothermen Zerfalles markieren. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur schlägt die schwarzrote Färbung häufig nach Tiefblau um.

Welchen Weg schlägt die Thermolyse ein? Die gleichfalls thermolabilen *o*-Halogenlithiumaryle zerfallen über Dehydrobenzol^{3,4)}, und die Nitrogruppe gilt bei nucleophilen aromatischen Substitutionen vom AE-Typ als gute Austrittsgruppe⁵⁾. Für **1** wäre

¹⁾ G. Köbrich und P. Buck, Chem. Ber. 103, 1412 (1970).

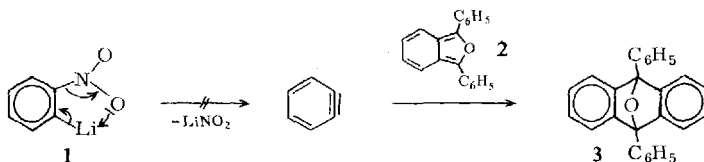
²⁾ P. Buck und G. Köbrich, Chem. Ber. 103, 1420 (1970), vorstehend.

³⁾ H. Gilman und R. D. Gorsich, J. Amer. chem. Soc. 78, 2217 (1956); 79, 2625 (1957); H. Gilman und T. S. Soddy, J. org. Chemistry 22, 1715 (1957).

⁴⁾ R. W. Hoffmann, Dehydrobenzene and Cycloalkynes, Verlag Chemie/Academic Press, Weinheim/New York, 1967.

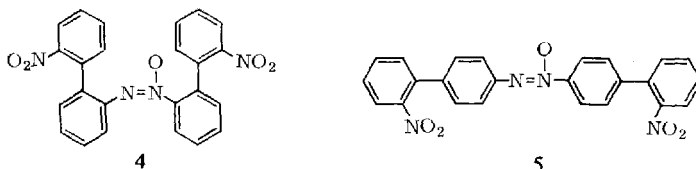
⁵⁾ R. E. Parker und T. O. Read, J. chem. Soc. [London] 1962, 9; H. Suhr, Chem. Ber. 97, 3277 (1964).

daher a priori eine LiNO_2 -Eliminierung zum Dehydrobenzol denkbar, die durch Elektronendonation von einem Nitrosauerstoff zum Metall unterstützt werden könnte.

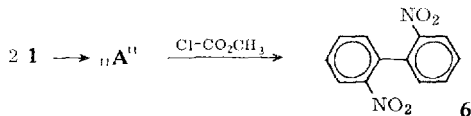


Die Aufarbeitung der aufgetauten Ansätze ergibt braune Teere. Zugewetztes Diphenylisobenzofuran **2** liefert kein Addukt **3**, das intermediäres Dehydrobenzol angezeigt hätte⁶⁾. Offensichtlich steht **1** ein günstigerer Zerfallsweg offen, bei dem die Nitrogruppe am Kern verbleibt.

Einen ersten Fingerzeig auf den Thermolyseverlauf gibt die Carboxylierung einer auf -25° erwärmten Mischung. Aus der blauen Lösung entsteht eine gelbe Gallerte, die bei Raumtemperatur, spätestens bei Zutritt von Wasser, spontan decarboxyliert. Demnach liegt vor der Carboxylierung ein Anion (oder Dianion) vor, das sich aus dem zugehörigen Carboxylat leicht rückbildet. Aus einer mehrstündig unter N_2 bei 20° gehaltenen Mischung isoliert man in geringer Menge eine kristalline Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_5$, der wahrscheinlich die Struktur **4** zukommt. Sie ist nicht identisch mit dem bekannten Isomeren **5**⁷⁾, besitzt aber ein sehr ähnliches IR-Spektrum. Die beiden uncharakteristischen NMR-Multipletts bei $\tau = 7.0-7.7$ und $7.8-8.15$ ppm und eine nahezu konturlose UV-Kurve mit Schulter bei 305 nm ($\epsilon = 4100$) tragen nicht zur Struktursicherung bei.



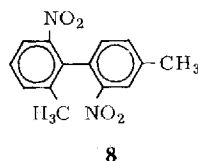
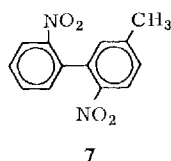
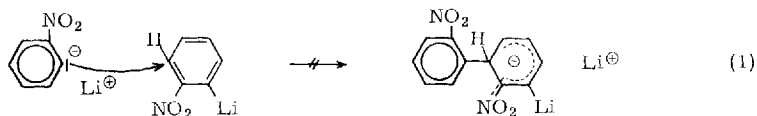
Versuche, das carboxylierte Anion (oder Dianion) durch Veresterung vor der Decarboxylierung zu bewahren, führen nicht zum Erfolg. Versetzt man aber nach der Thermolyse von **1** mit Chlorameisensäure-methylester, resultiert statt eines Esters überraschend 2,2'-Dinitro-biphenyl (**6**) in 55–68proz. Ausbeute. Offenbar bildet sich aus der **1**-Thermolyse ein Dimeres „A“, das durch Chlorameisenerster zu **6** oxydiert wird. Dabei wird die äquivalente Menge Lithiumchlorid freigesetzt, Oxalsäuredimethylester ist nicht nachweisbar. Andere Oxydantien wie *p*-Nitro-toluol oder Zinntetrachlorid bleiben wirkungslos.



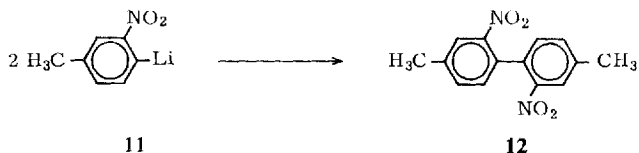
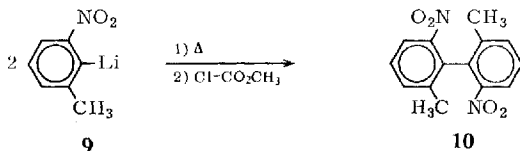
⁶⁾ G. Wittig und E. Knauss, Chem. Ber. **91**, 895 (1958); G. Wittig, Angew. Chem. **74**, 479 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 415 (1962).

⁷⁾ P. Culling, G. W. Gray und D. Lewis, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1547. Wir danken Herrn Prof. Gray für die Überlassung einer Vergleichsprobe.

Eine Dimerisierung durch *Wurtz-Fittig*-Kupplung von **1** mit (etwa nicht umgesetztem) *o*-Nitro-brombenzol kommt wegen der über 50proz. **6**-Ausbeute nicht in Betracht. Der anionische Angriff von **1** auf die unmetallierte *o*-Stellung eines zweiten Moleküls **1** (Gl. 1) ist unwahrscheinlich, weil *p*-Nitro-toluol leichter als **1** angegriffen werden sollte, aber die **1**-Thermolyse nicht zur Bildung von **7** lenkt. Dieser Mechanismus wird bündig widerlegt durch den Befund, daß aus der Thermolyse der Methylhomologen **9** und **11**¹⁾ mit Chlorameisenester *nicht* das gleiche Biphenylderivat **8** hervorgeht.



Aus **9** entsteht ausschließlich **10**, aus **11** nur **12**; die Aromaten verknüpfen sich demnach beidseits über ihre anionisierten Kohlenstoffatome.



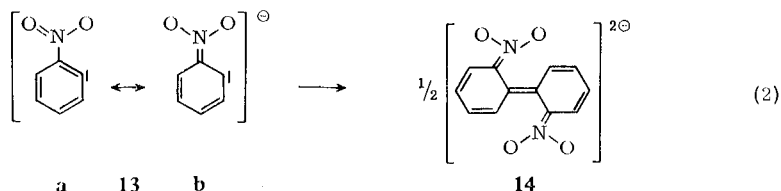
Dieser Befund ist weniger befremdlich als er zunächst erscheint, wenn man annimmt, das Mesomere **13b** sei am Grundzustand der *o*-metallierten Nitroaromaten maßgeblich beteiligt⁸⁾. Die Verbindungen könnten sich dann als „nucleophile Carbene“ (mit Negativladung) verhalten und dimerisieren (Gl. 2). Die Dimerisierungstendenz ist für nucleophile Carbene typisch und aufgrund ihrer Amphophilie verständlich⁹⁾.

Die so aus **1** gebildeten Dianionen vom Typ **14** könnten, wie beobachtet, mit geeigneten Oxydationsmitteln in Dinitrobiphenyle übergehen und mit Kohlendioxid

⁸⁾ Die Geschwindigkeitsfolge des Halogen-Metall-Austausches an Nitrobromaromaten führt allerdings zum entgegengesetzten Schluß, s. l. c.¹⁾

⁹⁾ H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **74**, 129 (1962); H. Quast und S. Hünig, *Chem. Ber.* **99**, 2017 (1966), und dort zitierte Lit.

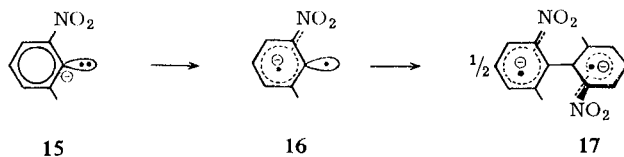
Carboxylate bilden, die als (evtl. vinyloge) Nitroessigsäure-Derivate leicht decarboxylierten. Die Bildung der Azoxy-Verbindung **4** wäre als intramolekulare Redox-



reaktion verständlich. Auch die Beobachtung, nach der beim Aufwärmen von **1** mit 1 Moläquivalent Phenyllithium und nachfolgender Chlorameisenester-Oxydation 14% 2-Nitro-biphenyl gebildet werden, wäre mit der Annahme vom elektrophilen Verhalten von **1** vereinbar.

Trotzdem kann Gl. (2) als Beschreibung des allgemeinen Thermolyseverlaufes nicht zutreffen. Für das Dimere aus dem Methylhomologen **9** kommt die Dianion-Struktur analog **14** mit koplanaren Aromaten aus sterischen Gründen zweifellos nicht in Betracht: Der durch die Doppelbindung noch verkürzte Abstand zwischen den Aromaten läßt die Einebnung der vier *o*-Substituenten noch weniger zu als beim Biphenyl **10**, von dem stabile Atropisomere bekannt sind¹⁰⁾. Wegen der vergleichbaren Biphenylausbeuten aus **1** und **9** spielen sterische Hinderungen bei der Dimerisierung offenbar keine Rolle. Das bedeutet: die Aromaten sind auch im Übergangszustand ihrer Verknüpfung nicht koplanar angeordnet, sondern mutmaßlich in zueinander senkrechten Ebenen, ähnlich wie atropisomere Biphenyle.

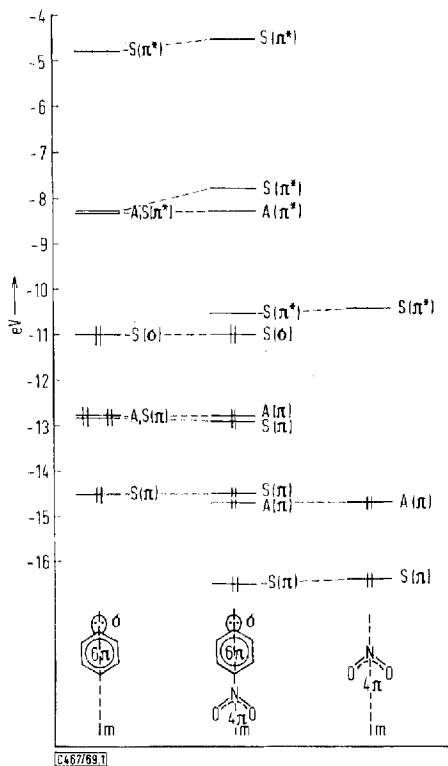
Mit dieser Überlegung und den experimentellen Befunden ist folgende Hypothese zwanglos vereinbar: Das *o*-Nitro-phenylanion **15** ändert vor der Dimerisierung seine Multiplizität zum Triplett **16**; es entsteht ein Nitrobenzol-Radikal-anion, das wegen seiner zusätzlichen Radikalstelle in *o*-Position zu **17** dimerisiert.



Eine theoretische Betrachtung lehrt, daß das Nitrophenylanion **15** (als das **1** hier schematisch aufgefaßt sei) tatsächlich leicht in das Triplett **16** übergehen müßte: Die Nitrogruppe besitzt ein relativ energieniedriges π^* -Orbital, welches symmetrisch ist bezüglich einer die Nitrogruppe und den Aromaten teilenden Symmetrieebene „m“ (Abbild. 1). Dieses Orbital ist leicht besetzbar, wie man an der Tatsache erkennt, daß neutrale Nitroaromaten bereitwillig ein Elektron unter Bildung stabiler¹¹⁾ Radikal-anionen aufnehmen.

¹⁰⁾ F. A. McGinn, A. K. Lazarus, M. Siegel, J. E. Ricci und K. Mislow, J. Amer. chem. Soc. **80**, 476 (1958).

¹¹⁾ G. Brière, G. Cauquis, B. Rose und P. Servoz-Gavin, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **265**, 503 (1967); G. A. Russell und A. G. Bemis, Inorg. Chem. **6**, 403 (1967).



Abbild. 1. Orbital-Korrelationsdiagramm für Nitrophenylanionen

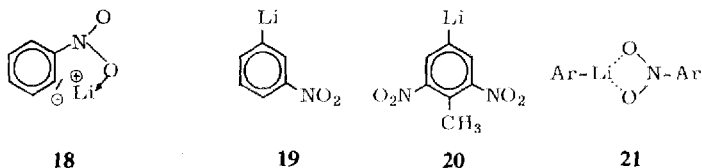
Im Nitrophenyl-Anion liegt das π^* -Orbital der Nitrogruppe nur wenig über dem Niveau des freien σ -Elektronenpaares. Nach einer erweiterten Hückel-Rechnung¹²⁾, deren Ergebnis das Korrelationsdiagramm (Abbild. 1) veranschaulicht, beträgt der Abstand beider Orbitale 0.5 eV. Für einen stabilen Singulett-Zustand sind erfahrungsgemäß¹³⁾ mindestens 1.5 eV erforderlich. Demnach wäre der Triplett-Zustand **16** sogar energie günstiger als **15**, würden nicht zusätzliche, bei der Rechnung unberücksichtigte Faktoren den Singulett-Zustand stabilisieren. Als singulett-stabilisierende Faktoren kommen in Betracht:

1. Eine Verdrillung der Nitrogruppe gegenüber der Aromatenebene. Die voranstehenden Arbeiten^{1,2)} ergaben Hinweise darauf, daß die Verdrillung nicht nur die Bildungsbereitschaft, sondern überdies die thermische Stabilität der Nitroaryllithium-Verbindung erhöht. Tatsächlich bestätigt die erweiterte HMO-Rechnung, daß die π -Orbitale einer verdrillten Nitrogruppe mit dem σ -Gerüst des Aromaten und dem Elektronenpaar des anionisierten Kohlenstoffs in Wechselwirkung treten, wodurch sich der Abstand zwischen dem π^* -Niveau der Nitrogruppe und dem Niveau des einsamen Elektronenpaares vergrößert.

¹²⁾ R. Hoffmann, J. chem. Physics 39, 1397 (1963). Der Rechnung liegen folgende Parameter zugrunde: Atomabstände: C-C: 1.4 Å, C-H: 1.1 Å, C-N: 1.44 Å und N-O: 1.21 Å. Valenzwinkel: C-C-C, C-C-H, C-C-N und O-N-O jeweils 120°.

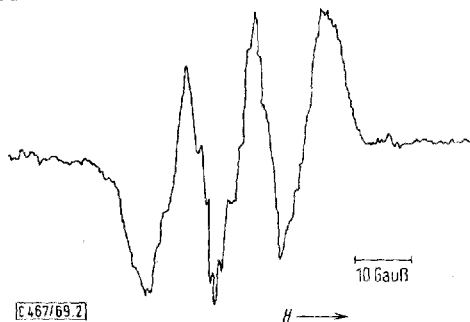
¹³⁾ R. Gleiter und R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 90, 5457 (1968).

2. Die Chelatisierung des Metallatoms gemäß Formel **18**. Man wird sie als real ansehen dürfen, da sie das Kation wirksamer komplexiert, als es die Solvataion durch THF (oder gar Toluol¹¹⁾ vermöchte. Sie ist gleichwohl keine *notwendige* Bedingung, wie die Existenz der *m*-Nitroverbindung **19**¹¹⁾ und **20**²⁾ zeigt. Hier sind aber *intermolekulare* Solvatisierungen des Metalls durch Nitrosauerstoffatome diskutabel (Formel **21**).



3. Ein kovalenter Bindungsanteil der Metall-Kohlenstoff-Bindung, den man *bona fide* voraussetzen darf.

o-Nitro-phenyllithium (**1**) zeigt in THF unterhalb -100° kein ESR-Signal und liegt demnach als Singulett vor. Beim Erwärmen auf und über -95° , am intensivsten ab -76° , beobachtet man ein in drei Banden gleicher Intensität aufgespaltenes Signal (Abbild. 2), wie es für Stickstoffradikale typisch ist¹⁴⁾. Die Kopplungskonstante $a^N = 11.5$ Gauß liegt in dem für Nitrobenzol¹⁵⁾ und Nitrobiphenyl-Radikalanionen¹⁶⁾ charakteristischen Bereich. Da sich bisher keine weitergehende Hyperfeinaufspaltung erzielen ließ, bleibt die Herkunft des Signals vorerst offen. Es ist noch bei Raumtemp. zu beobachten und wäre deshalb, sofern es überhaupt einem der hier diskutierten Zwischenstufen entstammt, eher **17** (mit den Aromaten in zueinander senkrechten Ebenen) als **16** zuzuordnen.



Abbild. 2. ESR-Spektrum von thermolysiertem *o*-Nitro-phenyllithium

Das vorläufige spektroskopische Ergebnis bietet somit keine Stütze für den aus sterischen und theoretischen Gründen plausiblen Mechanismus der 1-Thermolyse über **16**. Die endgültige Klärung – insbesondere auch der Frage, ob die Zwischenstufe **16** nur bei sterisch gehinderten Nitroaryllithium-Verbindungen, wie **9**, auftritt – bleibt geplanter künftiger Untersuchung vorbehalten.

¹⁴⁾ R. Bersohn in Determination of Organic Structures by Physical Methods (Herausgeber: F. C. Nachod und W. D. Phillips), Bd. II, S. 563 ff., Academic Press, New York/London, 1962.

¹⁵⁾ T. L. Chu, G. E. Pake, D. E. Paul, J. Townsend und S. I. Weisman, J. phys. Chem. **57**, 504 (1953); D. H. Geske, Progress in Physical Organic Chemistry **4**, 125 (1967).

¹⁶⁾ Y. Nakai, K. Kawamura, K. Ishizu, Y. Deguchi und H. Takaki, Bull. chem. Soc. Japan **39**, 847 (1966); A. Berndt, R. Volland und K. Dimroth, Tetrahedron [London] **25**, 4379 (1969).

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. Heilbronner (Basel) für seine Hilfe und Herrn Dr. K. Penzlin (Heidelberg) für seine Assistenz bei der Aufnahme der ESR-Spektren. Für zahlreiche weitere Spektren sind wir Fräulein Dr. G. Krauß, Frau S. Schneider, Frau A. Rissmann und Herrn Dr. Ch. Wünsche zu Dank verpflichtet. Die Arbeit wurde dankenswerterweise unterstützt durch Sachmittel der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* sowie durch Chemikalienspenden der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen. Der eine von uns (P. B.) dankt der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für ein Stipendium.

Beschreibung der Versuche

1. Allgemeines

Wir verweisen auf die auch hier geltenden Angaben unter dem gleichen Stichwort von I. c.¹⁾

2. Thermolyse von *o*-Nitro-phenyllithium (I)

a) *Langsames Aufwärmen und nachfolgende Carboxylierung*: Den Reaktionskolben mit 15.7 mMol I in 33 ccm THF¹⁾ brachte man in ein der Kolbengröße angepaßtes, leeres Dewar-Gefäß, dessen Wandung zuvor mit flüss. N₂ gekühlt worden war. Man dichtete mit Schaumgummi ab und registrierte den Temp.-Anstieg im Kolben zeitabhängig mit einem Thermoelement (die Knickpunkte der Temp./Zeit-Kurve bei -100 und -40° sind bei stärker konzentrierten Lösungen deutlicher ausgeprägt). Nach 2.5 Stdn. betrug die Innentemp. -25°. Man kühlte im Kältebad erneut auf -90° ab und *carboxylierte*, wobei sich die tiefblaue Mischung gelb färbte. Die nach Stehenlassen über Nacht gelbe Gallerte (vermutlich ein Li-Carboxylat) löste sich bei der Hydrolyse unter CO₂-Entbindung auf (Ba(OH)₂-Test; 230 ccm entspr. 10 mMol). Man filtrierte von 320 mg (0.72 mMol, 9.4%) kubischen, in Aceton und Chloroform schwerlöslichen Kristallen, die sich aus heißem Toluol umlösen, besser aber durch Sublimation (190°/0.01 Torr) reinigen ließen; Schmp. 191°, Misch-Probe mit der Verbindung 5 (Schmp. 207–208°⁷⁾): ~180°, Spektren der mutmaßlichen Verbindung 4: s. Text.

C₂₄H₁₆N₄O₅ (440.4) Ber. C 65.46 H 3.67 N 12.72 Gef. C 65.04 H 3.66 N 12.77
Mol.-Gew. 440 (Massenspekt.)

b) *Nachfolgende Umsetzung mit Chlorameisensäure-methylester*: Aus 18.1 mMol 2-Brom-1-nitro-benzol in 37 ccm THF dargestelltes¹⁾ I wurde nach 2.a) auf -10° erwärmt und anschließend bei -80° tropfenweise mit 1.4 ccm (18.4 mMol) Chlorameisensäure-methylester in 10 ccm absol. Äther versetzt. Erst beim nachfolgenden Aufwärmen färbte sich die Mischung gelb. Man hydrolysierte bei Raumtemp. und extrahierte die organ. Phase 3mal mit Wasser. Die übliche Weiterverarbeitung ergab einen organ. Rückstand, in dem nach gaschromatographischer Analyse eines Aliquotes 15.8 mMol (87%) Brombenzol und 1.12 mMol (7%) Nitrobenzol enthalten waren. Die Schichtchromatographie eines anderen Aliquotes (Laufmittel: CCl₄/Benzol 2:1) erbrachte 2,2'-Dinitro-biphenyl (6) entspr. einer Ausb. von 68% d. Th., Schmp. 124° (2mal aus Methanol) (Lit.-Schmp. 124.5°¹⁷⁾; identifiziert durch IR-Spektrenvergleich¹⁸⁾.

C₁₂H₈N₂O₄ (244.2) Ber. C 59.02 H 3.30 N 11.42 Gef. C 58.60 H 3.33 N 11.31

Ein Kontrollansatz ergab 55% 6 und 96% Brombenzol; Oxalsäure-dimethylester war gaschromatographisch nicht nachweisbar.

¹⁷⁾ B. Williamson und W. H. Rodebush, J. Amer. chem. Soc. 63, 3018 (1941).

¹⁸⁾ DMS-Kartei Nr. 5007, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße.

c) *In Gegenwart von Phenyllithium*: Aus 2.11 g (10.4 mMol) 2-Brom-1-nitro-benzol in 35 ccm THF und 10.4 mMol Phenyllithium bereitetes **1** versetzte man nach 70 Min. bei -104° mit weiteren 10.4 mMol Phenyllithium und erwärmte die Mischung danach langsam auf -25° , bevor man sie bei -80° mit 1.84 ccm (20.8 mMol) Chlorameisensäure-methylester nach 2. b) umsetzte. Nach der Hydrolyse bei Raumtemp. extrahierte man aus dem organ. Anteil mit verd. Natronlauge 0.95 mMol (9%) Phenol. Der schwarze Neutralteil, der Brombenzol entspr. einer 93–100proz. Ausb. enthielt, wurde eingedampft, der Rückstand mit Aceton digeriert. Die Schichtchromatographie dieses Extraktes (Laufmittel: $\text{CCl}_4/\text{Benzol}$ 4:1) erbrachte aus dem zweitschnellsten Band 110 mg (0.57 mMol, 14%) eines Öles; aus verd. Äthanol (mit Aktivkohle) Kristalle, die nach dem Verdampfen in einem Sublimationsfinger (100%/12 Torr) bei $37-38^{\circ}$ schmolzen und nach Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat und IR-Spektrum mit 2-Nitro-biphenyl identisch waren.

d) *In Gegenwart von Diphenylisobenzofuran (2)*: Eine aus 1.09 g (5.32 mMol) 2-Brom-1-nitro-benzol in 50 ccm THF und 6.90 mMol Butyllithium bei -105° bereitete 1-Lösung [die, falls man sie nach 60 Min. carboxylierte, 80% *o*-Nitro-benzoesäure vom Schmp. 148° (2 mal aus Benzol) ergab] versetzte man mit einer ätherischen Suspension von 1.87 g (6.9 mMol) **2** und ließ das Gemisch anschließend auf Raumtemp. kommen. Die dünn-schicht-chromatographische Prüfung des nach üblicher Aufarbeitung erhaltenen organ. Rohproduktes (Laufmittel: Benzol) zeigte die Abwesenheit des Adduktes **3**. Ein Kontrollversuch stellte sicher, daß **3**, in geringer Menge dem Thermolyseansatz beigemischt, sicher erkannt werden kann, indem man das Dünnschichtchromatogramm mit Chromschwefelsäure besprüht und dann bei 110° trocknet (tiefblaue Färbung).

3. Thermolyse von 2-Nitro-*o*-tolyllithium (**9**)

Eine **9**-Lösung, dargestellt aus 0.903 g 2-Brom-3-nitro-toluol in 20 ccm THF mit 4.17 mMol Phenyllithium¹⁾, thermolyseierte man nach 2. b) und versetzte mit 0.32 ccm (4.17 mMol) Chlorameisensäure-methylester. Die übliche Weiterbehandlung ergab 340 mg (60%) schichtchromatographisch abgetrenntes **10** (Laufmittel: $\text{CCl}_4/\text{Benzol}$ 9:1, R_F 0.3–0.4) vom Schmp. $109-110^{\circ}$ (aus verd. Methanol), identifiziert durch Mischprobe und IR-Spektrum mit einem authent. Präparat¹⁹⁾.

4. Thermolyse von 2-Nitro-*p*-tolyllithium (**11**)

Eine **11**-Lösung, dargestellt aus 1.55 g (7.15 mMol) 4-Brom-3-nitro-toluol in 25 ccm THF und 7.50 mMol Phenyllithium¹⁾ bei -110° , erwärmte man innerhalb von 2.5 Stdn. auf -25° und folgte nach der Zugabe von 2.0 ccm Chlorameisensäure-methylester der Vorschrift 2. b). Das organ. Rohprodukt enthielt laut gaschromatographischer Analyse eines Aliquotes 5.55 mMol (78%) Brombenzol und ergab bei schichtchromatographischer Zerlegung 237 mg **12** in ca. 90proz. Reinheit (dies entspricht einer Ausb. von 55% d. Th.). Nach zweimaliger Kristallisation aus verd. bzw. reinem Methanol mit Aktivkohle Schmp. $140-140.5^{\circ}$ (Lit.-Schmp. 140° ²⁰⁾).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (272.2) Ber. C 61.77 H 4.44 N 10.29 Gef. C 61.88 H 4.51 N 10.35

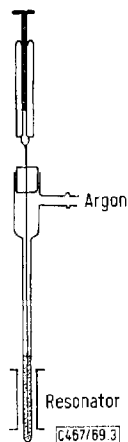
5. ESR-Spektroskopische Verfolgung der 1-Thermolyse

In ein langes, absolut trockenes und mit Argon gespültes Proberöhrchen (s. Abbild. 3) brachte man mittels einer Injektionsspritze, deren Spitze bis auf den Boden des Röhrchens hinabreichte, 100 μl einer Lösung, die man aus 0.50 g (2.48 mMol) 2-Brom-1-nitro-benzol und 12 ccm THF bereitet hatte, kühlte das Röhrchen im Resonator auf -115° ab und brachte mittels einer zweiten Injektionsspritze langsam 38 μl einer 0.55 *m* ätherischen Phenyllithium-

¹⁹⁾ Wir danken Herrn Professor Dr. G. Wittig für die Vergleichsprobe.

²⁰⁾ S. Niementowski, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3325 (1901).

Lösung ein. Zweimaliges geringes Anheben der Injektionsnadel besorgte die Durchmischung. Bei -115° beobachtete man lediglich ein ESR-Signal, das nach einem Kontrollversuch von einem mit Phenyllithium eingeschleppten Radikal herrührte. Beim Aufwärmen der Mischung auf -95° erschien ein Dreibandenspektrum (Abbild. 2), das sich bis -76° verstärkte, dann bis $+20^{\circ}$ konstant blieb und sich bei weiterem Stehenlassen allmählich abschwächte. Das gleiche Spektrum erhielt man beim Aufwärmen einer **1**-Lösung, die aus Butyllithium statt Phenyllithium bereitet worden war. Gerät: ESR-Spektrometer Modell 12X der Fa. AEG, Klystronleistung 30 mW, Modulationshub 0.125 Oe.



Abbild. 3.
Anordnung zur ESR-spektroskopischen
Verfolgung der **1**-Thermolyse

[467/69]