

NOTIZ ÜBER DIE DARSTELLUNG REINER LITHIUMARYLE

M. SCHLOSSER UND V. LADENBERGER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 4. August 1966)

EINLEITUNG

Bei kinetischen Messungen¹ beobachteten wir eine starke Streuung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, solange das als Base fungierende Phenyllithium nach Literaturvorschriften aus Diphenylquecksilber^{2,3}, Brombenzol⁴ oder Jodbenzol⁵ bereitet worden war. Das lithiumorganische Reagens enthielt dann Lithiumhalogenide, Lithiumalkoholate und andere deaktivierende Komplexbildner (für eine Übersicht über die Komplexbildung von Lithiumorganen siehe Ref. 6). Wir suchten daher nach einem Weg, um besonders reines Phenyllithium (und andere Lithiumaryle) herzustellen.

ERGEBNISSE

Phenyllithium, dessen Reaktivität innerhalb der Meßgenauigkeit reproduzierbar war, erhielt man, als man reinstes Jodbenzol und reinstes n-Butyllithium einsetzte, den Halogen-Metall-Austausch in Benzol durchführte und das angefallene Lithiumaryl durch Auswaschen und Umkristallisieren weiter reinigte. Nach der gleichen Arbeitsvorschrift, die im experimentellen Teil genau beschrieben ist, konnten auch reines *p*-Tolyllithium, *p*-Anisyllithium, *p*-Fluorphenyllithium und *p*-Chlorphenyllithium gewonnen werden (s. Tabelle 1). Die ätherischen Lösungen enthielten

TABELLE 1

DARSTELLUNG REINER LITHIUMARYLE DURCH HALOGEN-METALL-AUSTAUSCH

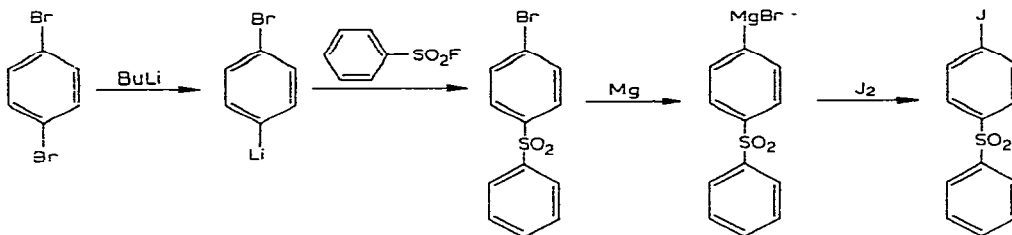
Lithiumaryl	Ausgangsverbindung	Ausbeute
C_6H_5Li	C_6H_5J	65%
$p-CH_3C_6H_4Li$	$p-CH_3C_6H_4J$	70%
$p-CH_3OC_6H_4Li$	$p-CH_3OC_6H_4J$	64%
$p-FC_6H_4Li$	$p-FC_6H_4Br$	50%
$p-ClC_6H_4Li$	$p-ClC_6H_4J$	76%

< 0.1% Lithiumhalogenid, < 0.1% Lithiumhydroxyd oder Lithiumalkoholat und < 0.05% n-Butyllithium.

Erstmals wurde auch *p*-(Phenylsulfonyl)phenyllithium (51%) zugänglich*.

* Truce und Amos⁷ erhielten beim Halogen-Metall-Austausch zwischen *p*-Bromdiphenylsulfon und n-Butyllithium *p*-(Phenylsulfonyl)phenyllithium nur als Nebenprodukt in maximal 2% Ausbeute.

Allerdings mußte man in Äther statt in Benzol arbeiten. Der Halogen-Metall-Austausch gelang mit *n*-Butyllithium, aber auch schon mit Methyllithium. Das notwendige *p*-Jod-diphenylsulfon war auf folgendem Weg präpariert worden*:



Reines Methyllithium kann nicht durch Halogen-Metall-Austausch aus Methyljodid hergestellt werden. Es fällt als Addukt mit wechselnden Mengen *n*-Butyllithium aus**; das *n*-Butyllithium läßt sich selbst durch Umkristallisieren nicht mehr vollständig beseitigen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Operationen mit lithiumorganischen Reagenzien wurden unter Reinstickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

1. Ausgangsverbindungen

Eine 2.3 *M* Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan mit einem Lithiumhalogenid-Gehalt von < 0.01 % und einem Lithiumalkoholat-Gehalt von < 0.01 % lieferte die Lithium Corporation of America, New York (USA); in Deutschland: Metall-Chemie, Hamburg.

Jodbenzol¹¹, *p*-Jodtoluol¹², *p*-Jodanisol¹³ und *p*-Jodchlorbenzol¹⁴ wurden aus den Anilinen über die Diazoniumsalze hergestellt. *p*-Bromfluorbenzol wurde von der Fluka AG, Buchs (Schweiz), bezogen.

p-Joddiphenylsulfon. Eine bei 0° gehaltene Suspension von 35.4 g (150 mMol) *p*-Dibrombenzol in 150 ml Äther wurde mit 100 ml einer 1.5 *M* Lösung von *n*-Butyllithium in Petroläther versetzt. Nach 15 min Rühren füllte man das Reaktionsgemisch in einen Tropftrichter und tropfte es binnen 30 min zu einer kräftig gerührten Lösung von 27.2 g (170 mMol) Benzolsulfofluorid in 50 ml Äther, die auf -25° gekühlt war. Dann rührte man noch weitere 2 Std. bei Raumtemperatur. Das grau gefärbte Reaktionsgemisch wurde hydrolysiert, filtriert, die Ätherschicht abgehoben und eingedunstet. Es blieb ein Rückstand von 16.8 g (Schmp. 94–102°). Durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxyd mit Petroläther/Dichlormethan (85 : 15) als Elutionsmittel befreite man das *p*-Bromdiphenylsulfon von geringen Mengen an Nebenprodukten (u.a. Diphenylsulfon, Schmp. 125°). Man erhielt 12.2 g (41 %) Reinprodukt vom Schmp. 107–108° (Ref. 8).

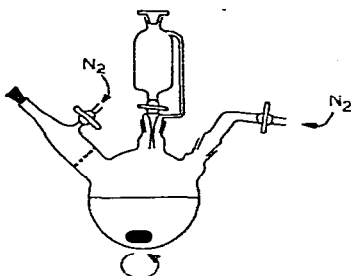
* *p*-Bromdiphenylsulfon war erstmals von Böeseken⁸ aus *p*-Brombenzolsulfochlorid, Benzol und AlCl₃ dargestellt worden. Zu Darstellung von Sulfonen aus Lithiumarylen und Benzolsulfofluorid siehe Ref. 9.

** Mischkristalle aus Methyllithium und Äthyllithium beschreibt Weiss¹⁰. Ebenso erhält man nicht mehr zerlegbare Mischassoziante von Phenyllithium und *n*-Butyllithium (Molverhältnis 2 : 1), wenn man Jodbenzol in eine vorgelegte Lösung von *n*-Butyllithium tropfen läßt.

p-Bromdiphenylsulfon (10.6 g, 35.7 mMol) wurde in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Man fügte 1.0 g Magnesium-Späne hinzu, rührte mit einem Magneten und startete die Grignardierung mit einigen Tropfen Methyljodid. Anfänglich wurde die Reaktion durch Kühlen mit Eiswasser gemäßigt, später durch 30 min Kochen am Rückfluß zu Ende geführt. Nach dem Erkalten tropfte man zu dem dunkelbraun gefärbten Reaktionsgemisch 9.2 g (36 mMol) Jod in 50 ml Äther und göß dann auf ein Gemisch aus Eis und verdünnter Salzsäure. Nach dem Verjagen des Äthers blieben 11.2 g einer halbfesten Masse zurück. Sie schmolz nach dreimaligem Kristallisieren aus Äthanol bei 138–139° und wog 5.3 g (43%). Die Verbrennungsanalyse gab für *p*-Joddiphenylsulfon stimmende Werte. (Gef.: C, 41.94; H, 2.84. C₁₂H₉JO₂S ber.: C, 41.88; H, 2.64%.)

2. Lithium-aryle

(a) Phenyllithium, *p*-Tolylithium, *p*-Anisyllithium und *p*-Chlorphenyllithium



In einem Dreihalskolben mit Fritte und Hahn (Abbildung) wurden unter Stickstoff 115 mMol Aryljodid und 40 ml Benzol vorgelegt. Dazu tropfte man binnen 60 min bei Raumtemperatur und unter Magnetrühren eine *ca.* 2 *M* Hexan-Lösung von 100 mMol *n*-Butyllithium. Anschließend rührte man noch 20 min und preßte dann mit Hilfe des N₂-Druckes die Lösung, die über dem ausgefallenen Lithiumaryl stand, durch die Fritte ab. Nun brachte man 50 ml Petroläther ein, suspendierte darin 5 min lang das Lithiumaryl, ließ absitzen und drückte die Waschlösung über die Fritte aus dem Kolben. Dieses Auswaschen wurde einmal wiederholt, dann trocknete man das pulverige Lithiumaryl im Ölpumpenvakuum und löste es in 50 ml Äther auf. Bei langsamen Eintauchen in ein Aceton-Trockeneis-Kältebad kristallisierte das Lithiumaryl als schöner, farbloser Block aus. Die überstehende Lösung wurde rasch durch die Fritte herausgepreßt. Nach einer zweiten Kristallisation wurde das Phenyllithium in 50 ml Äther aufgenommen.

Man erhielt farblose bis hellgelbe, klare Lösungen. Mit 0.1 *N* Chlorwasserstoffsäure titrierte man den Gesamtalkali-Gehalt. Die nicht-metallorganische Basizität ("Restalkali") ergab sich durch Säuretitration, sofern man die lithiumorganische Lösung vorher unter Stickstoff mit überschüssigem 1,2-Dibromäthan behandelt hatte. Der Gehalt an Jodid-Ionen wurde nach Volhard¹⁵ ermittelt. Auf *n*-Butyllithium wurde geprüft, indem man die lithiumorganische Lösung mit einem Überschuß an Jod versetzte und dann gaschromatographisch die Konzentration der Lösung an *n*-Butyljodid gegen einen "inneren Standard" verglich.

Durch Carboxylieren erhielt man die Arylcarbonsäuren: 85% Benzoesäure vom Schmp. 121–122°, 61% *p*-Tolylsäure vom Schmp. 179–180°, 82% *p*-Anissäure

vom Schmp. 183–185° und 71% *p*-Chlor-benzoesäure vom Schmp. 242–243°. (Die Ausbeuten beziehen sich auf den Gehalt an lithiumorganischem Reagens, ermittelt durch Titration und Jodolyse.)

Zum Unterschied von den übrigen drei Lithium-organylen ist *p*-Anisyllithium in Äther schwer löslich. Es löst sich jedoch glatt in einer Mischung aus 80 Vol. % Äther und 20 Vol. % Tetrahydrofuran.

Die gelösten Lithiumaryle, auch das *p*-Chlorphenyllithium, können bei 0° viele Tage lang ohne Titterschwund aufbewahrt werden.

(b) *p*-Fluorphenyllithium. Es wurde wie vorstehend beschrieben gearbeitet, mit dem einen Unterschied, daß man nicht *p*-Jodfluorbenzol, sondern *p*-Bromfluorbenzol einsetzte und, nachdem alles *n*-Butyllithium zutropft war, noch 60 min lang rührte. Das *p*-Fluorphenyllithium war selbst bei –78° in Äther so gut löslich, daß auf das Umkristallisieren verzichtet wurde. Die Lösung enthielt dennoch keine Spur Lithiumbromid.

Die bei 0° aufbewahrte Lösung begann bald zu opaleszieren und war nach wenigen Stunden stark trüb geworden (LiF-Abspaltung?).

(c) *p*-(Phenylsulfonyl)phenyllithium. Man kühlte eine Suspension von 1.64 g (4.77 mMol) *p*-Joddiphenylsulfon in 50 ml Äther auf –35° und ließ binnen 15 min 4.8 mMol *n*-Butyllithium-Lösung zutropfen. Man erhielt eine eigelbe Suspension, die allmählich einen Stich ins Braungrüne annahm. Es wurde noch 15 min bei –30° kräftig gerührt; dann preßte man die Lösung durch die Fritte ab. Das zurückbleibende ockerfarbene Pulver wurde 15 min mit 50 ml Pentan heftig gerührt, das Solvens wieder durch die Fritte abgepreßt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum scharf getrocknet. Nachdem man ihn mit 50 ml Äther übergossen hatte, leerte man diese Suspension auf zerstoßenes, festes Kohlendioxyd.

Später wurde zwischen verdünnter Natronlauge und Äther verteilt. Aus der Neutralphase isolierte man 0.28 g (27%) Diphenylsulfon vom Schmp. 124–125° (Mischprobe). Der wäßrig-alkalische Extrakt wurde angesäuert, ausgeäthert, die Lösung getrocknet und eingedunstet. Es blieben 0.64 g (51%) *p*-(Phenylsulfonyl)-benzoesäure vom Schmp. 266–270° zurück, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol und Eisessig sowie nach dem Sublimieren bei 275–277° schmolz (Lit. Fp 277°). (Gef.: C, 59.49; H, 3.82. C₁₃H₁₀O₄S ber.: C, 59.31; H, 3.84%.)

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, herzlich für großzügige finanzielle Unterstützung, Frl. G. MÜLLER für experimentelle Mithilfe und der Lithium Corporation of America, New York, für die Überlassung lithiumorganischer Reagenzien.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Halogen-Metall-Austausch zwischen *n*-Butyllithium und Jodbenzol liefert etwa 99.8-proz. reines, kristallines Phenyllithium, wenn bestimmte Reaktionsbedingungen eingehalten werden. Entsprechend lassen sich auch andere reine Lithiumaryle gewinnen.

SUMMARY

The halogen-metal interconversion between n-butyllithium and iodobenzene yields crystalline phenyllithium of about 99.8% purity, if certain reaction conditions are applied. Similarly, other pure aryllithium compounds have been prepared.

LITERATUR

- 1 M. SCHLOSSER UND V. LADENBERGER, *Tetrahedron Letters*, (1964) 1945.
- 2 G. WITTIG, F. J. MEYER UND G. LANGE, *Ann. Chem.*, 517 (1951) 167.
- 3 G. WITTIG UND E. BENZ, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 873.
- 4 R. WEST UND W. GLAZE, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3580.
- 5 T. V. TALALAEVA UND K. A. KOCHESHKOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 77 (1951) 621, *Chem. Abstr.*, 45 (1951) 10192a; *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1953) 126; *Chem. Abstr.*, 48 (1954) 3285h, 12672b.
- 6 W. TOCHTERMANN, *Angew. Chem.* 78 (1966) 355.
- 7 W. E. TRUCE UND M. F. AMOS, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 3013.
- 8 J. BÖESEKEN, *Rec. Trav. Chim.*, 30 (1911) 137.
- 9 G. KÖBRICH, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2981.
- 10 E. WEISS, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3241.
- 11 T. SANDMEYER, *Ber.*, 17 (1884) 1633.
- 12 P. P. T. SAH UND C. L. HSÜ, *Rec. Trav. Chim.*, 59 (1940) 351.
- 13 H. HIRTZ, *Ber.*, 29 (1896) 1409.
- 14 M. GOMBERG UND L. H. CONE, *Ber.*, 39 (1906) 3281.
- 15 G. JANDER UND K. F. JAHR, *Maßanalyse*, Sammlung Göschen, Band 221/221a, de Gruyter, Berlin, 1952, S. 53.