

SYNTHESE UND UMLAGERUNGSREAKTIONEN VON *o*-FUNKTIONELLEN PHENYLLITHIUM- UND PHENYLNATRIUM DERIVATEN DER IVB- UND VB-ELEMENTE

J. HEINICKE, E. NIETZSCHMANN und A. TZSCHACH *

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle (D.D.R.)

(Eingegangen den 3. August 1982)

Summary

While *o*-substituted bromobenzene derivatives of the type $o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{XER}_n$ ($X = \text{O}, \text{S}; \text{ER}_n = \text{SiMe}_3$) and *n*-BuLi undergo metal halogen exchange followed by silyl- $\text{X} \rightarrow \text{C}$ rearrangement, the corresponding compounds of phosphorus, arsenic or tin are split at the E–X bond. *o*-Metal derivatives $o\text{-M}^I\text{-C}_6\text{H}_4\text{XER}_n$ ($X = \text{O}, \text{NMe}; \text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sn}$) of these elements may be generated, however, by direct reaction with sodium or lithium. They are unstable and furnish *o*-hydroxy- and *o*-aminophenyl element(IV, V) derivatives via an intramolecular anionic rearrangement.

Zusammenfassung

Während *o*-funktionelle Brombenzolderivate des Typs $o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{XER}_n$ ($X = \text{O}, \text{S}; \text{ER}_n = \text{SiMe}_3$) mit *n*-BuLi Metall–Halogen-Austausch, gefolgt von einer $\text{X} \rightarrow \text{C}$ -Silylumlagerung eingehen, reagieren die entsprechenden Phosphor-, Arsen- oder Zinn-Verbindungen unter Spaltung der E–X-Bindung. *o*-Metallderivate $o\text{-M}^I\text{-C}_6\text{H}_4\text{XER}_n$ ($X = \text{O}, \text{NMe}; \text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sn}$) lassen sich jedoch durch direkte Umsetzung mit Natrium oder Lithium erzeugen und liefern im Zuge einer raschen intramolekularen anionischen 1,3-Umlagerung *o*-Hydroxy- bzw. *o*-Aminophenyl-derivate der IVB- und VB-Elemente.

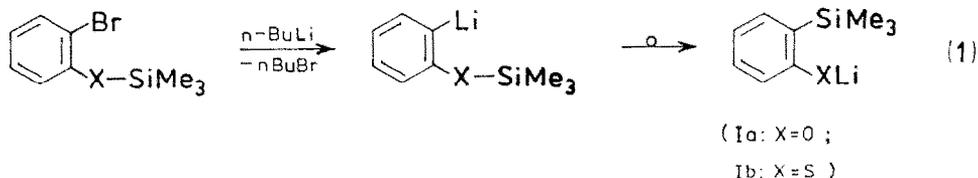
Einleitung

o-Hydroxy- bzw. *o*-Methylamino-phenylphosphinderivate sowie analoge Arsenverbindungen konnten wir in guten Ausbeuten durch Umsetzung von *o*-Lithio-lithiumphenolat bzw. *o*-Lithio-*N*-methyl-lithiuanilid mit Chlorphosphinen oder Chlorarsinen darstellen [1–3]. Es sollte versucht werden, ein Äquivalent Lithiumbutyl durch Einführung einer leicht abspaltbaren O- bzw. N-Schutzgruppe einzusparen. Für *p*-Bromphenol und *p*-Bromanilin erwies sich der Trimethylsilylrest als gut geeignet. Die mono- bzw. disilylierten Derivate gehen mit Butyllithium

Metall-Halogen-Austausch und nachfolgend, z.B. mit Organoelementhalogeniden, *p*-Substitution ein [4–6].

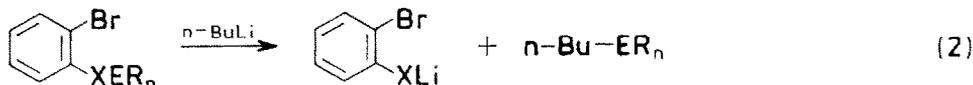
Ergebnisse und Diskussion

Bei analogen Versuchen mit *o*-Bromphenyl-trimethylsilylether fanden wir, in Übereinstimmung mit einigen anderen Autoren [7–9], dass gemäss Gl. 1 eine Metallierung, gefolgt von einer raschen Umlagerung des *o*-Lithiophenyl-trimethylsilyl-ethers zu *o*-Trimethylsilyl-lithiumphenolat Ia stattfindet. Dieses bildet mit PCl_3 bzw. 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan die Phosphorigsäurederivate IIa und IIb.



Auch *o*-Bromphenyl-trimethylsilylthioether zeigt im wesentlichen das gleiche Reaktionsverhalten. Dies ist jedoch infolge der raschen *S*-Alkylierung (nach 1 h, bei 20°C ca. 30%) durch das beim Metall-Halogen-Austausch erzeugte Butylbromid weniger gut nutzbar. Als Nebenreaktion lässt sich untergeordnet noch eine *S*-Si-Spaltung zu *o*- $\text{LiC}_6\text{H}_4\text{SLi}$ feststellen (vgl. [10]). Die Charakterisierung von Ib erfolgte durch Umsetzung mit Diethylchlorphosphin zu IIc (Tab. 1). Bei *o*-Brom-*N*-methyl-*N*-trimethylsilylanilin tritt in stärkerem Masse *N*-Si-Bindungsspaltung in Erscheinung, und es werden Produktgemische erhalten.

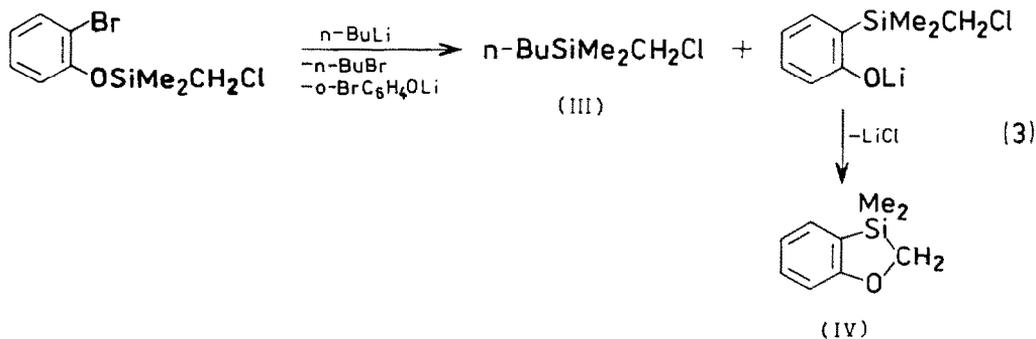
Die obigen Ergebnisse zeigen, dass der Trimethylsilylrest in Metallierungsreaktionen nicht als Schutzgruppe für *o*-ständige OH-, NHR- oder SH-Funktionen verwendet werden kann. Unser Interesse an *o*-elementsubstituierten Phenolen und Anilinen veranlasste uns daher zu untersuchen, ob zu Gl. 1 analoge Umlagerungen auch ausgehend von *o*-Bromphenoxy-, *o*-Bromphenylthio- bzw. *o*-Bromanilinderivaten des Phosphors, Arsens oder Zinns möglich sind. Bei den Experimenten mit *n*-Butyllithium beobachteten wir jedoch, dass die P-O-, As-O- oder Sn-O-Bindungsspaltung wesentlich rascher vonstatten geht als der Metall-Halogen-Austausch und nur Substitutionsprodukte gemäss Gl. 2 isoliert werden können. Gleiches Verhalten zeigen auch die Thiohomologen und die *o*-Brom-methylanilinderivate.



Eine Zwischenstellung zwischen den Reaktionen nach Gl. 1 und 2 findet man bei *o*-Bromphenyl-chlormethyldimethylsilylether, bei dem Metall-Halogen-Austausch und Si-O-Bindungsspaltung konkurrieren und gemäss Gl. 3 beide Folgeprodukte zu etwa gleichen Teilen entstehen.

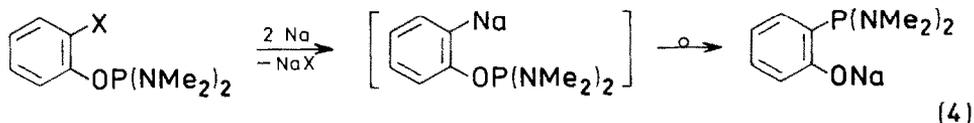
Die Reaktionen nach Gl. 1 gehen demnach auf eine kinetische Hemmung der Umsetzung von Lithiumorganylen mit Triorganosilyl-X-Derivaten (X = O, S, NR), ähnlich wie auch bei Trimethylchlorsilan beobachtet [11], zurück.

Im folgenden versuchten wir daher die Metallierung durch direkte Umsetzung mit



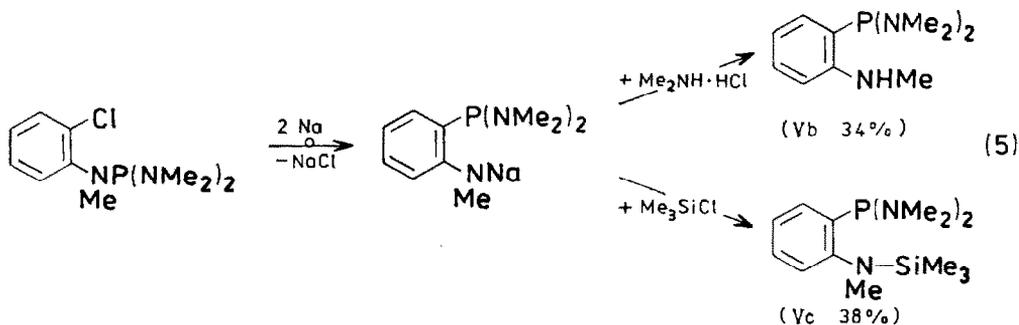
Alkalimetallen zu erreichen, wie sie für *o*-Halogenphenyl-triorganosilylether bereits bekannt ist [12–14].

Phosphorigsäurebis(dimethylamid)-*o*-chlor(bzw. brom)phenylester reagiert mit Natrium (Suspension) in siedendem Dioxan (oder Toluol) gemäss Gl. 4 in guter Ausbeute unter *o*-Metallierung und Umlagerung zu *o*-Bis(dimethylamino)phosphinatiumphenolat. Dies wurde mit Trimethylchlorsilan in *o*-Trimethylsiloxy-phenyl-



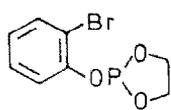
phosphonigsäurebis(dimethylamid) Va überführt. Reduktion und Wurtz-Reaktion sind, wie die hohen Ausbeuten an Va zeigen, stark zurückgedrängt. Aufgrund der extremen Hydrolyseempfindlichkeit der intermediären Arylnatriumverbindung gelingt die Synthese nur in ketyltrockenem Dioxan und mit reinen Ausgangsmaterialien. Für die Umlagerung konnte durch Kreuzungsversuche ein intramolekularer Mechanismus gesichert werden. Eine äquimolare Mischung von Phosphorigsäurebis(dimethylamid)-*o*-chlorphenylester und Phosphorigsäurebis(diethylamid)-phenylester reagiert mit Natrium und anschliessend Me_3SiCl ausschliesslich zu *o*-Trimethylsiloxy-phenylphosphonigsäurebis(dimethylamid) ($\delta(^{31}\text{P})$ 96.78 ppm). Im Falle einer intermolekularen Reaktion hätte ein Signal für *o*-($\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OSiMe}_3$ ($\delta(^{31}\text{P})$ 92.18 ppm [3]) auftreten müssen.

Bei Einwirkung von Natrium auf Phosphorigsäurebis(dimethylamid)-*o*-chlor-*N*-methylanilid beobachtet man gemäss Gl. 5 eine analoge Umlagerung, allerdings in geringerer Ausbeute. Wir führen dies auf eine niedrigere Bildungstendenz des

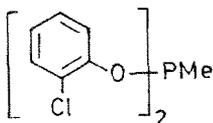


Natriumanilids, die dadurch verminderte Reaktivität der P–N-Bindung gegenüber Metallorganen und den geringeren Reaktivitätsunterschied zwischen ArN–P und $\text{Me}_2\text{N–P}$, verglichen mit ArO–P und $\text{Me}_2\text{N–P}$ zurück. Wegen der langsameren Umlagerung zu den Natriumaniliden ist bei den Umsetzungen nach Gl. 5 in gewissem Masse auch eine Dioxanzersetzung festzustellen.

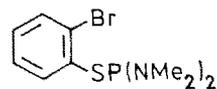
Die *o*-Halogenphenoxy-phosphorigsäure- bzw. -phosphonigsäurederivate VI und VII mit mehr als einer P–O-Bindung werden durch Natrium in sehr heftiger Reaktion ausschliesslich reduziert. Gleiches gilt für die zu VI homologe Arsenverbindung. Mit Magnesium (Ether oder THF) setzt sich VI nur nach der Mitführungsmethode (mit 1, 2-Dibromethan) nennenswert um und gibt dann Produktgemische, deren ^{31}P -Verschiebungen auf unselektive Reaktionen bis zu tertiären Phosphinen hinweisen. Phosphorigsäure-*o*-bromphenylthioester-bis(dimethylamid) VIII reagiert sowohl mit Natrium in Dioxan als auch mit Lithium in Ether in unübersichtlicher Weise zu Vielkomponentengemischen.



(VI)

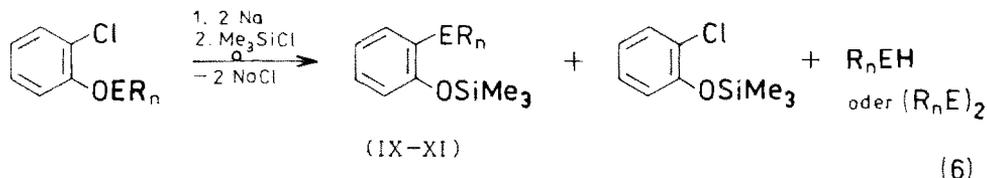


(VII)



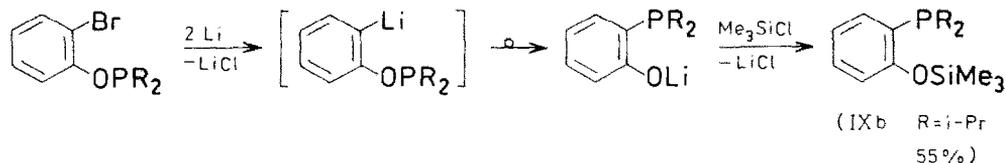
(VIII)

Phosphinigsäure-*o*-chlorphenylester liefern mit Natrium in siedendem Dioxan, wie durch Gl. 6 veranschaulicht, sowohl die Folgeprodukte der *o*-Metallierung als auch der Reduktion. Die Ausbeute an IX ist dementsprechend niedrig. Bei den analogen Arsen- und Zinn-Verbindungen ist die Reduktion unter den obengenan-



(6)

ten Bedingungen noch stärker ausgeprägt. Durch Temperaturniedrigung lässt sie sich jedoch zurückdrängen. So wird durch Reaktion von *o*-Chlorphenoxy-tributylzinn mit Natriumsuspension in Dioxan bei Raumtemperatur und anschließende Silylierung mit Me_3SiCl 49% XI neben 14% Hexabutyldistannan erhalten. Während die Umsetzung von *o*-Bromphenoxy-tributylstannan mit Lithium oder Magnesium (THF, 35°C) nicht zu einer weiteren Verbesserung des Verhältnisses Metallierung/Reduktion führt (nach Silylierung 36% XI, 24% Bu_6Sn_2), wird zwischen Diisopropylphosphinigsäure-*o*-bromphenylester und Lithium in siedendem Ether eine einheitliche Reaktion nach Gl. 7 ohne Bildung von Reduktionsprodukten beobachtet.



(7)

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter trockener Stickstoff- oder Argonatmosphäre und in absoluten Lösungsmitteln ausgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen wird gesondert beschrieben [16]. NMR-Messungen erfolgten auf den Spektrometern Varian HA 100 bzw. Bruker WP 200.

Metallierungsreaktionen mit n-Butyllithium (A)

Die in Tab. 1 angegebenen Mengen *o*-Bromphenyl-trimethylsilylether bzw. -thioether werden in Ether (20–100 ml) gelöst und bei 0°C innerhalb ca. 15 Min mit der äquimolaren Menge Lithiumbutyl (Hexan) metalliert. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird bei Raumtemperatur nachgerührt (Zeit s. Tab. 1). Dann wird die Suspension oder erwärmte Lösung von Ia zu PCl_3 (100% Überschuss) oder 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan (äquimolar) in 100 ml Ether bzw. Et_2PCl zu Ib getropft (Daten s. Tab. 1).

Substitutionsreaktionen mit n-Butyllithium

20–30 mmol der *o*-Bromphenyl-derivate $o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{XER}_n$ ($\text{X} = \text{O}$: $\text{ER}_n = \text{PPr}_2^1$, $\text{P-OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{As-OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, SnEt_3 ; $\text{X} = \text{S}$: $\text{ER}_n = \text{PEt}_2$) werden in 20–50 ml Ether gelöst und tropfenweise mit der äquimolaren Menge Lithiumbutyl metalliert (Zwischen -70 und $+20^\circ\text{C}$ werden keine prinzipiellen Unterschiede beobachtet.). Anschließend wird mit Trimethylchlorsilan umgesetzt und destilliert. Es resultieren $o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{XSiMe}_3$ und Substitutionsprodukte $n\text{-BuER}_n$ (BuPPr_2^1 $\delta(^{31}\text{P})$ 2 ppm; BuPEt_2 $\delta(^{31}\text{P})$ -23 ppm; BuSnEt_3 wurde anhand der Integralverhältnisse im Gemisch mit $o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{OSiMe}_3$, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert) bzw. mit den Resten $\text{ER}_n = \text{E-OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ Gemische von Mono-, Di- und Trisubstitutionsprodukten (u.a. Bu_3P $\delta(^{31}\text{P})$ -33.5 ppm).

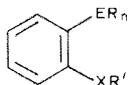
n-Butyl-chlormethyl-dimethylsilan III und 3,3-Dimethyl-2,3-dihydro-1,3-benzoxasilol IV

50 mmol Butyllithium (Hexan) werden bei -20°C innerhalb 5 Min zu 46 mmol $o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ in 20 ml Ether gegeben. Nach 1 h bei 20°C wird 2 d unter Rückfluss erhitzt. Filtration und Fraktionierung führt zu 2.4 g (31%) III vom Kp. $42\text{--}45^\circ\text{C}/3$ Torr und 2.2 g (29%) IV vom Kp. $52\text{--}53^\circ\text{C}/3$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ (δ in ppm): III SiCH_2C 0.4–0.65; Me(Bu) 0.75–0.9; CCH_2C 1.1–1.35; SiMe_2 0.01; SiCH_2Cl 2.61. IV SiMe_2 0.23; OCH_2Si 3.73; C_6H_4 (4.7) 7.28/ca. 6.75, (5.6) 7.08/ca. 6.70).

Metallierungsreaktionen mit Natrium (B)

20–100 mmol des entsprechenden *o*-Chlorphenyl-derivates werden im gleichen Volumen ketyltrockenen Dioxans gelöst und rasch (10–15 Min) zu einer Suspension von Natrium (10% Überschuss) in siedendem Dioxan (50–100 ml) getropft. Unter kräftigem Rühren wird noch einige Zeit (s. Tab. 1) unter Rückfluss erhitzt. (Leicht reduzierbare Ausgangsstoffe werden bei Raumtemperatur (Kühlung) umgesetzt.) Nach dem Abkühlen gibt man zur Darstellung der silylierten Verbindungen einen Überschuss an Me_3SiCl zu und rührt über Nacht nach. Bei Vb wird mit überschüssigem $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ versetzt und bis zur Beendigung der Gasentwicklung unter Rückfluss erhitzt. Dann wird filtriert und destillativ aufgearbeitet. Daten s. Tab. 1.

TABELLE I

EINZELDATEN DER *o*-SUBSTITUIERTEN PHENOL-, ANILIN- UND THIOPHENOLDERIVATE DER IVB- UND VB ELEMENTE

Verbindung	ER _n	XR'	Methode/Ansatz/Lösungsmittel (mmol) Reaktionsbedingungen (Metallierung/Folgereaktion)	K _p . (°C/Torr)
IIa	SiMe ₃	OPCl ₂	A/200/Ether (5 h 20°/15 h 20°C)	72–80/0.25
IIb	SiMe ₃	OPOCH ₂ CH ₂ O	A/200/Ether (5 h 20°/15 h 20°C)	85–87/0.1
IIc ^a	SiMe ₃	SPEt ₂	A/14/Ether (1 h 20°/1 h 20°C)	75–95/0.03
Va	P(NMe ₂) ₂	OSiMe ₃	B(<i>o</i> -Cl)/61/Dioxan B(<i>o</i> -Br)/78/Dioxan B(<i>o</i> -Cl)/157/Toluol (0.5 h Rückfluss/15 h 20°C)	84–89/0.05
Vb	P(NMe ₂) ₂	NHMe	B/75/Dioxan (4 h Rückfluss/Rückfluss)	90–96/0.01
Vc	P(NMe ₂) ₂	NMeSiMe ₃	B/27/Dioxan (4 h Rückfluss/15 h 20°C)	80–82/0.01
IXa ^b	PMe ₂	OSiMe ₃	B/27/Dioxan (0.5 h Rückfluss/15 h 20°C)	46–49/0.07
IXb ^c	PPr ₂ ⁱ	OSiMe ₃	C/25/Ether 8 h Rückfluss/15 h 20°C)	73–74/0.05
X ^b	AsMe ₂	OSiMe ₃	B/21/Dioxan (0.5 h Rückfluss/15 h 20°C)	40–52/0.06
XI ^d	SnBu ₃	OSiMe ₃	B/50/Dioxan (8 h 20°C/15 h 20°C)	115–116/0.02

^a IIc ist durch ca. 30 mol% *o*-Me₃Si–C₆H₄SBU ($\delta(^1\text{H})$ SCH₂ 2.85 ppm) sowie ca. 10% *o*-Et₂P–C₆H₄SPEt₂ ($\delta(^{31}\text{P})$ CPet₂ – 25.7 ppm, SPEt₂ 39.7 ppm) verunreinigt. ^b Die Substanzen sind infolge Reduktion durch *o*-ClC₆H₄OSiMe₃ verunreinigt. Bei IXa wurde als Nebenprodukt Dimethylphosphin ($\delta(^{31}\text{P})$ – 99.37 ppm. ¹J(PH) 195.3 Hz) nachgewiesen. ^c ¹H-NMR-Daten vgl. mit *i*-Pr₂PPh [15]. ^d Als Nebenprodukt wurde Hexabutyldistannan (14%; $\delta(^{119}\text{Sn})$ – 83.4 ppm) erhalten.

Ausbeute (%)	Summenformel (Molmasse)	Analysen gef. ber. (%)	charakteristische NMR-Daten δ (ppm) (J (Hz))
52	$C_9H_{13}Cl_2OPSi$ (267.17)	P 11.70 (11.59)	$\delta(^{31}P)$ 182.3
85	$C_{11}H_{17}O_3PSi$ (256.32)	P 12.15 (12.08)	$\delta(^{31}P)$ 128.3
43 (korr.)	$C_{13}H_{23}PSSi$ (270.45)		$\delta(^{31}P)$ 43.5 $\delta(^1H)$ PCH_2CH_3 1.14 ($^3J(HH)$ ca. 7.5, ($^3J(PH)$ ca. 15); SiMe 0.34
69	$C_{13}H_{25}N_2OPSi$ (284.42)	P 10.69 (10.89)	$\delta(^{31}P)$ 96.79 bis 97.24
50		N 9.97 (9.85)	
34	$C_{11}H_{20}N_3P$ (225.28)	P 13.52 (13.75)	$\delta(^{31}P)$ 98.5 $\delta(^1H)$ NMe 2.78; NH 5.50; PNMe 2.70 ($^3J(PH)$ 9.3)
		N 18.61 (18.65)	
38	$C_{14}H_{28}N_3PSi$ (297.46)	P 10.20 (10.41)	$\delta(^{31}P)$ 97.15
		N 14.05 (14.13)	
20 (korr.)	$C_{11}H_{19}OPSi$ (226.33)		$\delta(^{31}P)$ -53.99 $\delta(^1H)$ PMe 1.15 ($^2J(PH)$ 3.66 SiMe 0.23
55	$C_{15}H_{27}OPSi$ (282.44)	P 10.82 10.97	$\delta(^{31}P)$ -2.7 $\delta(^1H)$ $CH_3(A)$ 1.09 ($^3J(HH)$ ca. 7.5; $^3J(PH)$ ca. 12); $CH_3(B)$ 1.28 ($^3J(HH)$ ca. 7.5 $^3J(PH)$ ca. 15); $PCHMe_2$ 2.3-2.4
15 (korr.)	$C_{11}H_{19}AsOSi$ (270.28)		$\delta(^1H)$ AsMe 0.88
49	$C_{21}H_{40}OSiSn$ (455.30)	C 54.85 55.39	$\delta(^{119}Sn)$ -43.71 $\delta(^1H)$ SiMe ₃ 0.26;
		H 8.69 8.85	SnBu 0.7-1.5

Metallierung mit Lithium (C)

7.1 g Diisopropylphosphinigsäure-*o*-bromphenylester in 10 ml Ether werden innerhalb 1 h zu 0.6 g Lithiumpulver in 20 ml Pentan/10 ml Ether getropft. Das Rühren und Erhitzen setzt man noch 7-8 h fort, gibt 3.5 ml Me_3SiCl zu und lässt über Nacht stehen. Nach Filtration und Destillation erhält man IXb (Daten s. Tab. 1).

Dank

Für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren und Unterstützung bei der Spektreninterpretation danken wir den Herren Doz. Dr. A. Zschunke und Dr. H. Meyer.

Literatur

- 1 A. Tzschach und E. Nietzschmann, Z. Chem., 20 (1980) 341.
- 2 J. Heinicke und A. Tzschach, Z. Chem., 20 (1980) 342.
- 3 J. Heinicke und A. Tzschach, J. prakt. Chem., im Druck.
- 4 R.G. Neville, J. Org. Chem., 26 (1961) 3031.
- 5 B.N. Ghose, J. Organometal. Chem., 164 (1979) 11.
- 6 D.R.M. Walton, J. Chem. Soc., C (1966) 1706.
- 7 G. Simchen und J. Pfelechtschinger, Angew. Chem., 88 (1976) 444.
- 8 D.V. Muslin, G.A. Razuvaev, N.N. Vavilina und N.S. Vasileiskaya, Izv. AN SSSR, Ser. Khim., (1975) 182.
- 9 D.V. Muslin, N.S. Lyapina, A.P. Kut'in und N.S. Vasileiskaya, Izv. AN SSSR, Ser. Khim., (1978) 890.
- 10 F.B. Bailey und R. Taylor, J. Chem. Soc., B (1971) 1446.
- 11 A.E. Bey und D.R. Weyenberg, J. Org. Chem., 31 (1966) 2036.
- 12 J.L. Speier, J. Amer. Chem. Soc., 74 (1952) 1003.
- 13 I. Arai, K.H. Park und G.D. Davies, J. Organometal. Chem., 121 (1976) 25.
- 14 G.A. Razuvaev, N.S. Vasileiskaya und I.L. Khzhanovskaya, Zh. obshch. Khim., 45 (1975) 2434.
- 15 W. McFarlane, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1968) 229.
- 16 J. Heinicke, E. Nietzschmann and A. Tzschach, J. prakt. Chem., im Druck.