

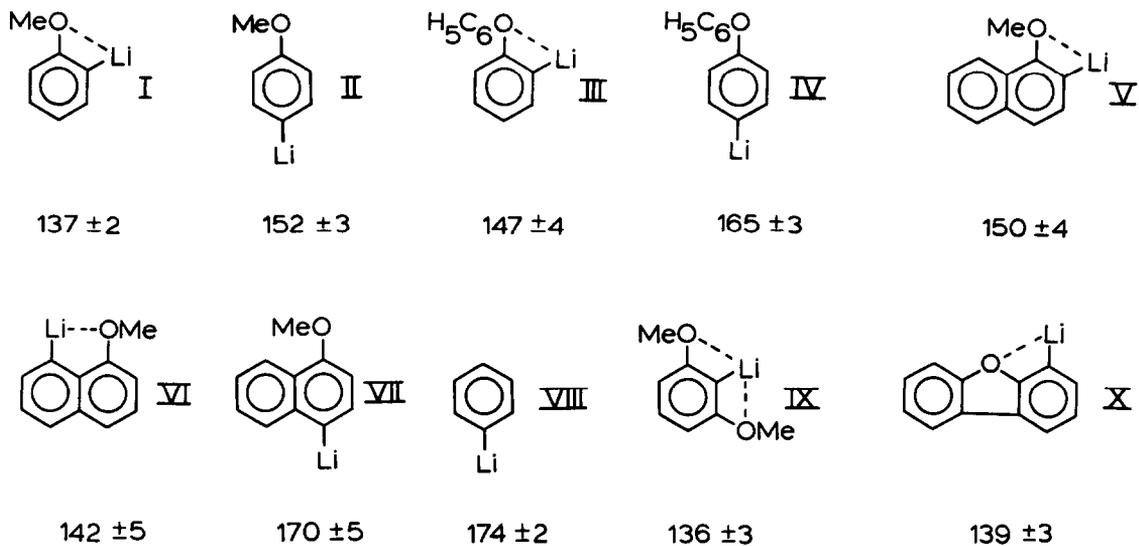
REAKTIONSWÄRMEN ISOMERER (LITHIOARYL)ETHER MIT *s*-BUOH

G.W. Klumpp* und M.J. Sinnige

Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam, Niederlande

Summary: The enthalpies of (2-lithioaryl) ethers and that of 8-lithio-1-methoxynaphthyllithium in di-*n*-butyl ether are lower than those of their 4-lithio isomers by ca. 20 and 28 kJ/(mol RLi), respectively.

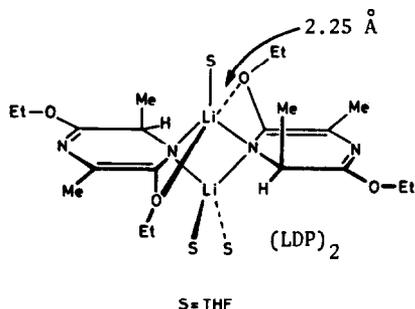
Die Lithiumverbindungen I-X (RLi) wurden in evakuierten, abgeschmolzenen Reaktionsgefäßen aus den entsprechenden Bromiden (RBr, geringer Überschuß in Pentan) durch Br/Li-Austausch (20°C, 0.5-6 h) mit *n*-BuLi (Hexan) als weiße Niederschläge erhalten. Nach Abdekantieren des Pentan/Hexan-Gemischs und achtmaligem Waschen des Niederschlags (Zufügen von Pentan, Aufrühren, Dekantieren) wurde eine Suspension von RLi in Pentan bereitet und über mehrere an das Reaktionsgefäß angeschmolzene Vorratsampullen verteilt. Deuterolyse solcher Proben führte zu dem entsprechenden Arylether bzw. Benzol mit einem d_1 -Gehalt von 96-99% (GCMS), während Umsetzung mit 1,2-Dibromethan ausschließlich RBr ergab. *n*-BuBr als Indikator für die Anwesenheit von *n*-BuLi konnte nicht nachgewiesen werden (GC). Der Inhalt einer Vorratsampulle wurde in das Kalorimetergefäß¹ eingebracht und darin nach Entfernen des Pentans² in 200 ml Di-*n*-butylether (Bu₂O) gelöst. Wir nehmen an, daß I-X in den gebildeten ca. 10⁻³ molaren Lösungen als Dimere vorliegen³. Die Wärmemengen (kJ/(mol RLi), 25°C), die bei der Umsetzung solcher Lösungen mit einem 0.5-5 prozentigen Überschuß an *s*-BUOH (ca. 0.1 M in Bu₂O) freigesetzt wurden, sind unter den Formelbildern von I-X notiert.



Für Sätze stellungsisomerer (Lithioaryl)ether, deren Protonierung zum gleichen Arylether führt (I, II; III, IV; V, VI, VII), sind Unterschiede in den Reaktionswärmern der Protonierung unterschieden in der Enthalpie der Lithiumverbindungen gleichzusetzen⁴. Unsere Ergebnisse zeigen daher die, im Vergleich zu ihren *para*-Isomeren, um 15-20 kJ/(mol/RLi) niedrigere Enthalpie der in Bu₂O gelösten (*ortho*-Lithioaryl)ether an⁵. *Peri*-methoxynaphthyllithium erweist sich unter diesen Bedingungen selbst als um 28 kJ/(mol RLi) stabiler als sein 1,4-Isomer. Die erhöhte Stabilität der *ortho*- und *peri*-Isomeren dürfte auf zusammenwirkende günstige polare und koordinative Effekte zurückzuführen sein.

In den unterschiedlichen Reaktionswärmern der *para*-Isomeren II und IV und des Phenyllithiums (VIII) manifestieren sich ausschließlich polare Effekte. Die stärkere Wirkung der *p*-OMe Gruppe weist auf Elektronendonatation als Ursache der Stabilisierung durch *para*-Substituenten⁶.

Zu einer genauen Deutung des *ortho*-Effekts fehlen exakte Strukturdaten. Stabilisierende O...Li Anziehung ähnlich der im kristallinen (LDP)₂⁷ kann in Betracht gezogen werden. Dimensionen, wie sie im Li₂C₂ Vierring des analog gebauten dimeren Phenyllithium-TMEDA Addukts vorliegen⁸, ergäben jedoch O...Li Abstände von ca. 3 Å.



Drehung der Phenylringe aus ihrem in (PhLi·TMEDA)₂ praktisch senkrechten Stand zur Li₂C Ebene würde zu geringeren O...Li Abständen führen. Die aus den Daten für I und IX hervorgehende Nicht-Additivität des *ortho*-Effekts könnte als Zeichen derartiger Deformation gewertet werden. Nach MNDO Berechnungen sollten sich in der stabilsten Form des dimeren 2,6-Dihydroxyphenyllithiums (als Modell für dimeres IX) beide Lithiumatome in der Phenylringebene befinden⁹. *Ab initio* Berechnungen ergaben für monomeres *o*-Hydroxyphenyllithium eine Stabilisierung um 30 kJ/mol gegenüber dem *para*-Isomeren¹⁰. Der stärkere *peri*-Effekt ist auf die günstigere Geometrie in solchen Naphthalinsystemen zurückzuführen. Durch Analyse des Gleichgewichts mit N-Lithiumtetramethylpiperidin in THF wurden pK_a-Werte von 39 und 38.5 für die *ortho*-CH-Gruppen von Anisol bzw. Diphenylether ermittelt¹¹. Auch auf Grund der Differenz der Reaktionswärmen erzeigt sich der *ortho*-Effekt der Phenoxygruppe als etwas stärker als der der Methoxygruppe.

Die *ortho*-Lithiierung von Arylethern gehört zu den ältesten Reaktionen der Organolithiumchemie¹² und hat in ihrer heutigen Blüteperiode bemerkenswerte Naturstoffsynthesen ermöglicht¹³. Neben den zweifellos operierenden kinetischen Faktoren¹⁴ dürften auch die hier ermittelten besonderen Stabilitäten der (*o*-Lithioaryl)ether zur Leichtigkeit dieser Reaktion beitragen. Bezeichnenderweise hat 4-Lithiodibenzofuran (X) dessen erstmalige Bereitung den Anfang der

Entwicklung markiert¹⁵, eine der niedrigsten Reaktionswärmern mit *s*-BuOH.

Herrn Prof.Dr. F. Bickelhaupt und den Herren Dr. O.S. Akkerman und G. Schat danken wir für die Möglichkeit, das von ihnen entwickelte Kalorimeter zu benutzen, sowie für Ratschläge und praktische Hilfe.

Literatur und Anmerkungen

- 1 Kalorimeter: F.J.M. Freijee, G. van der Wal, G. Schat, O.S. Akkerman und F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **240**, 229 (1982).
- 2 Durch Kondensieren in einen auf -78°C gekühlten Seitenarm.
- 3 VI wurde als Suspension eingesetzt. I ist bereits in 0.6 molarer Lösung in Bu_2O dimer⁴. In 0.2 molarer Lösung in Diethylether liegt VIII als Gemisch von Dimer und Tetramer (ca. 1:1) vor [L.M. Jackman und L.M. Scarmoutzos, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4627 (1984)].
- 4 Die Methode wurde erstmals durch Beak und Siegel [P. Beak und B. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6803 (1974)] auf I und II angewandt. Diese Autoren fanden für I eine gegenüber II um 35 kJ/(mol RLi) erhöhte Stabilität. Die Ursache der Diskrepanz mit unserem Resultat ist unbekannt.
- 5 Aus benzolischen Lösungen von I und II wurden 156 ± 2 bzw. 167 ± 4 kJ/(mol RLi) freigesetzt.
- 6 a) Siehe die Werte σ und σ^+ von *p*-OMe (-0.16, -0.8) und *p*-OPh (0.05, -0.5).
b) "Abzug negativer Ladung aus den Phenytringen in den Li_2C_2 Vierring": Ref. 8.
- 7 D. Seebach, W. Bauer, J. Hansen, T. Laube, W.B. Schweizer und J.D. Dunitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 853.
- 8 D. Thoennes und E. Weiss, *Chem. Ber.* **111**, 3157 (1978).
- 9 J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1981, 260.
- 10 A. Pross, L. Radom und R.W. Taft, *J. Org. Chem.* **45**, 818 (1980).
- 11 R.R. Fraser, M. Bresse und T.S. Mansour, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7790 (1983). Die *para*-Isomeren wurden unter diesen Bedingungen nicht lithiiert.
- 12 H.W. Gschwend und H.R. Rodriguez, *Org. React.* **26**, 1 (1979).
- 13 Z.B.: C.A. Townsend, S.G. Davis, S.B. Christensen, J.C. Link und C.P. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6885 (1981).
- 14 Siehe die Diskussionen in den Referenzen 11 und 12, sowie M.A. Al-Asser, P. Beak, D. Hay, J.D. Kempf, S. Mills und S.G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2080 (1983).
- 15 H. Gilman und R.V. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1415 (1934).

(Received in Germany 4 February 1986)