

Carbanionisch induzierte [1,3]-Wanderungen π - und koordinativ ungesättigter Gruppen

Dieter Hellwinkel*, Frank Lämmerzahl und (teilweise) Gunter Hofmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 7. Februar 1983

Gemäß einem allgemeinen Reaktionsschema reagieren *o*-Lithioarylester **4a, b**, -amide **13a, b**, **17b** und -amidine **39b** von nicht enolisierbaren Carbonsäuren ebenso wie ein entsprechendes Diphenylphosphinsäureamid **51b** unter milden Bedingungen zu den intensiv gefärbten Lithiumderivaten von *o*-Acylphenolen **6a, b** und *o*-Acylarenaminen **15a, b**, **18a**, **41a**, **52a**, die abschließend zu den Neutralprodukten **7a, b**, **14a, b**, **18b**, **41b**, **52b** hydrolysiert werden. Die lithiierten Umlagerungsvorstufen werden dabei meist über Halogen-Metall-Austauschreaktionen hergestellt. Im Falle des *N,N*-Di-*p*-tolylpivalamids **33** kann eine derartige [1,3]-Umlagerung auch über direkte Metallierung des Edukts induziert werden. In *N*-Methyl-*N*-phenylpivalamid (**29**) hingegen erfolgt ausschließliche Metallierung der *N*-Methylgruppe, der sich eine [1,2]-Wanderung des Pivaloylrestes anschließt. Auch Silylgruppen können analoge [1,3]-Verschiebungen erfahren, wie die Umwandlung des *o*-lithiierten *N*-(Trimethylsilyl)anilins **63b** zu den *o*-Silylanilinen **65a, b** belegt. Läßt man eine Benzoyl- und eine Sulfonylgruppe um die [1,3]-Verschiebung konkurrieren, wie im *N*-tosylierten Benzamid **47b**, so wandert nur der Benzoylrest. Die Wanderungstendenz des Trimethylsilylrestes hingegen kommt der einer Benzoylgruppe gleich, wie anhand des *N*-silylierten Benzamids **66b** gezeigt wurde.

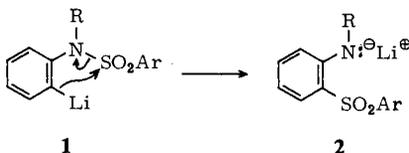
Carbanionically Induced [1,3]-Migrations of π - and Coordinatively Unsaturated Groups

According to a general reaction scheme, *o*-lithioaryl esters **4a, b**, amides **13a, b**, **17b**, and amidines **39b** of non-enolizable carboxylic acids as well as a corresponding diphenylphosphinic amide **51b** react under mild conditions to give the intensely coloured lithium derivatives of *o*-acylphenoles **6a, b** and *o*-acylarenamines **15a, b**, **18a**, **41a**, **52a**, which are finally hydrolyzed to the neutral products **7a, b**, **14a, b**, **18b**, **41b**, **52b**, respectively. The lithiated precursors of the rearrangement are mostly prepared by halogen/metal exchange reactions. In the case of *N,N*-di-*p*-tolylpivalamide **33** such a [1,3]-rearrangement also could be induced by direct metalation of the educt. With *N*-methyl-*N*-phenylpivalamide (**29**), however, exclusive metalation of the *N*-methyl group occurs, followed by [1,2]-migration of the pivaloyl group. Silyl groups, too, can undergo analogous [1,3]-shifts, as was demonstrated by the rearrangement of the *o*-lithiated *N*-(trimethylsilyl)aniline **63b** to the *o*-(trimethylsilyl)anilines **65a, b**. When a benzoyl and a sulfonyl group can compete for the [1,3]-shift, as in the *N*-tosylated benzamide **47b**, only the benzoyl group migrates. However, the migration tendency of the trimethylsilyl group equals that of the benzoyl group as was shown with the *N*-silylated benzamide **66b**.

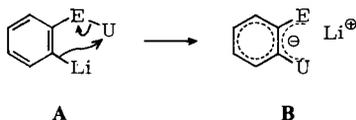
Konzept

Tertiäre *N*-Arylarensulfonamide lassen sich mit lithiumorganischen Verbindungen glatt zu *o*-Aminodiarylsulfonen umwandeln, wobei der entscheidende Reaktionsschritt

in der intramolekularen Umlagerung eines energiereichen Phenyl-Anions **1** in ein resonanzstabilisiertes *N*-Anion **2** gegeben ist^{1,2}). Bei der Übertragung dieses Reaktionsprinzips auf cyclische Modelle werden Ringerweiterungen um eine Benzo-Einheit erzielt^{1b,3,4}).



Die treibende Kraft für derartige Umlagerungen kann aus der großen pK_s -Wert-Differenz der konjugaten Säuren der Anionen **1** und **2** abgeschätzt werden, was zugleich auch Möglichkeiten zur Realisierung einer großen Zahl analoger anionisch induzierter [1,3]-Verschiebungen aufzeigt. So läßt sich verallgemeinernd postulieren⁵), daß alle Phenyllithium-Derivate **A**, die *ortho*-ständig über eine elektronegative Gruppe E mit einem ungesättigten Rest U verknüpft sind, glatt zu den Produkten **B** umlagern sollten, bei denen die negative Ladung nicht nur an einem elektronegativen Schlüsselatom anteilig wird, sondern sich auch unter Einbeziehung des Aromaten bis in die ungesättigte Funktion U hinein delokalisieren kann.



In den folgenden Kapiteln wird nun gezeigt, inwieweit verschiedene Modellkombinationen aus E und U diesem Postulat genügen.

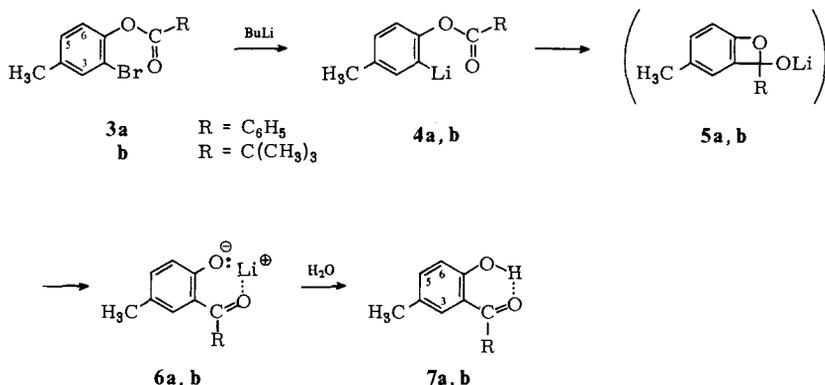
Umlagerungen π -ungesättigter Systeme

Um den altbekannten sauer katalysierten⁶) bzw. photolytisch angeregten⁷) Fries-Reaktionen eine metallorganische Variante zur Seite stellen zu können, mußte man von entsprechenden *ortho*-metallierten Vorstufen ausgehen, die in erster Linie über Halogen/Metall-Austauschreaktionen⁸) zugänglich sein sollten, da diese – anders als direkte Metallierungen – bei tiefen Temperaturen auch in Anwesenheit von Carbonylgruppen funktionieren⁹).

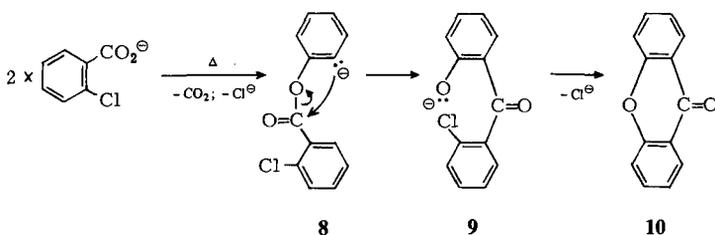
Als erste Umlagerungsmodelle wurden die 2-Brom-4-methylphenylester **3a** und **3b** gewählt, die in konventioneller Weise aus 2-Bromkresol und Benzoyl- bzw. Pivaloylchlorid leicht zugänglich sind. Setzt man diese Ester in Tetrahydrofuran bei -100°C mit je einem Äquivalent *n*-Butyllithium um, so erhält man tiefgefärbige Lösungen (bläulich-oliv bei **3a**, rotbraun bei **3b**), die sich beim Aufwärmen gegen oliv bzw. braun verfärben. Nach Hydrolyse kann man neben kresolartig riechenden Produkten und Benzoe- bzw. Pivalinsäure 16 bzw. 25% der erwarteten gelben Umlagerungsprodukte 2-Benzoyl- bzw. 2-Pivaloyl-4-methylphenol (**7a** bzw. **b**) isolieren.

Inwieweit die bei der hier formulierten Reaktionsfolge auftretenden Intermediärstufen **5a, b** tatsächlich als kurzlebige Zwischenprodukte aufzufassen sind, bleibe – wie

auch bei späteren analogen Reaktionen – dahingestellt. Das Benzophenon **7a** wurde anhand eines durch Aluminiumtrichlorid-katalysierte Fries-Reaktion^{6a)} gewonnenen Vergleichsproduktes und über die entsprechenden 2,4-Dinitrophenylhydrazone¹⁰⁾ identifiziert; das Pivalophenon **7b** über den Vergleich seiner spektroskopischen Daten mit Literaturwerten^{11,12)}.

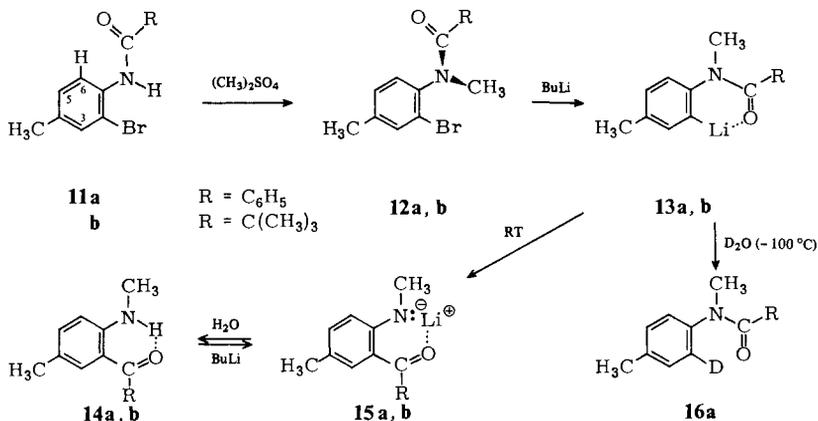


Eine ähnliche Umlagerung scheint bei der thermischen Umwandlung von Natrium-*o*-chlorbenzoat zu Xanthon (**10**) mitzuwirken, bei der für den entscheidenden Schritt eine [1,3]-Verschiebung des 2-Chlorbenzoyl-Restes vom Sauerstoff (**8**) zum Kohlenstoff (**9**) postuliert wird¹³⁾.



Die Carbonylfunktion *N,N*-disubstituierter Säureamide ist wegen ihrer verminderten Elektrophilie und vergrößerten sterischen Abschirmung schwerer angreifbar als eine entsprechende Ester-Carbonyl-Funktion und sollte daher besonders für intramolekulare Reaktionen unseres Typs geeignet sein. Zur Prüfung dieser Annahme wurden das Benzamid **12a** sowie das Pivalamid **12b** vorgesehen, die über entsprechende Acylierungen von *p*-Toluidin, Bromierung und Phasentransfer-katalysierte Methylierung zugänglich waren. Besser ließ sich **12b** allerdings durch Umsetzung von 2-Brom-*N*,4-dimethylanilin mit Pivaloylchlorid herstellen. Bei den Vorstufen **11a, b** spricht die starke Tieffeldverschiebung der ¹H-NMR-Signale von 6-H ($\delta = 8.46$ bzw. 8.30) für eine coplanare Anordnung der Amidgruppe, wodurch Carbonylfunktion und 6-H sich sehr nahe kommen. Die methylierten Amidgruppen in **12a, b** sind zu einer solchen coplanaren Einstellung aus sterischen Gründen nicht mehr befähigt, ihre 6-H-Nachbarn absorbieren daher bei normaler Resonanzfeldstärke ($\delta = 6.90$ bzw. 7.12).

Während der Umsetzung der Amide **12a, b** mit *tert*-Butyllithium (*n*-Butyllithium liefert hier schlechtere Ausbeuten) in Ether oder besser in Tetrahydrofuran bei -100°C erhält man orangefarbene bis dunkelrote Lösungen, die auch bei Raumtemperatur beständig sind. Im Falle von **12a** fällt überdies bei -100°C nach einiger Zeit ein farbloser Niederschlag aus, der sich erst beim Erwärmen blutrot löst. Daß es sich hier um das noch unumgelagerte Lithiumderivat **13a** handelt, konnte durch Deuterolyse bewiesen werden, bei der **16a** mit einem MS- und ^1H -NMR-spektrometrisch ermittelten Mono-deuterierungsgrad von ca. 86% erhalten wurde. Die tiefrote Farbe der resonanzstabilisierten Produkt-Anionen **15a, b** macht bei der Hydrolyse momentan der gelben Farbe der Umlagerungsprodukte **14a, b** Platz, die in nahezu quantitativen Ausbeuten isolierbar und mit Butyllithium wieder in die blutroten delokalisierten Amidionen **15a, b** zurückverwandelt sind. Für intramolekulare Wasserstoffbrücken bei **14a, b** sprechen im IR-Spektrum die niederfrequenten Carbonylbanden (1640 bzw. 1637 cm^{-1})¹⁴ und im ^1H -NMR-Spektrum die Kopplungen ($J \approx 5\text{ Hz}$) der *N*-Methylgruppen mit den Brückenprotonen¹⁵.

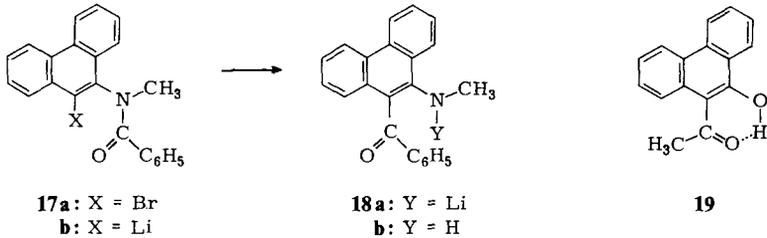


Charakteristisch ist auch das Massenspektrum von **14a**, das, wie übrigens auch das des entsprechenden *o*-Hydroxybenzophenons **7a**, intensive (*M*)-, (*M* - *H*)- und (*M* - *OH*)-Fragmente zeigt. Bei vergleichbaren Modellverbindungen wurden hierfür komplexe Umlagerungs/Cyclisierungsmechanismen verantwortlich gemacht, die unter anderem Wasserstoffübertragungen vom Stickstoff und von der *N*-Methylgruppe auf den Sauerstoff der *ortho*-ständigen Carbonylfunktion beinhalten¹⁶.

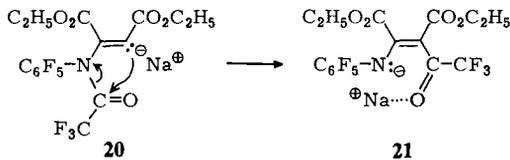
Im Gegensatz zu den carbanionisch induzierten Umlagerungen **13** → **14** verlaufen Lewisäure-katalysierte¹⁷ und photolytische¹⁸ Umlagerungen von Acylanilinen auch bei blockierter *p*-Position zu sehr wechselnden Ausbeuten an *ortho*-Umlagerungsprodukten. Eine zum Vergleich durchgeführte Photolyse von **16a** (H statt D) lieferte beispielsweise lediglich 2% Umlagerungsprodukt **14a**.

Daß carbanionische Umlagerungen dieser Art auch bei polycyclischen Aromaten möglich sind, ließ sich anhand des analog den vorstehenden Edukten synthetisierten *N*-Phenanthrylbenzamids **17a** zeigen. Erwartungsgemäß traten bei der Umsetzung mit *tert*-Butyllithium bei -100 bis -70°C wieder intensive Farben in Erscheinung, die für die Bildung des delokalisierten Systems **18a** sprechen. Nach Hydrolyse konnten 73%

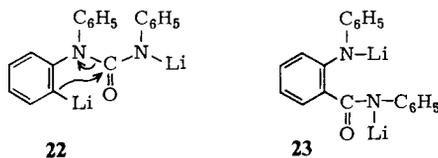
Umlagerungsprodukt **18b** isoliert werden, dessen NH- und CO-Valenzschwingungsbanden mit 3472 und 1667 cm^{-1} wesentlich höherfrequent liegen als diejenigen der analogen Umlagerungsprodukte **14**. Da auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das HN-Proton eine normale Aminlage ($\delta = 4.05$) und keinerlei Kopplung mit der *N*-Methylgruppe aufweist, ist für **18b** eine Wasserstoff-verbrückte, coplanare Konformation auszusprechen, was mit sterischen Behinderungen erklärt werden kann. Als Beispiel für ein Wasserstoff-verbrücktes Derivat dieses Gerüsttyps diene 10-Acetyl-9-phenanthrenol (**19**), dessen Carbonylbande mit 1610 cm^{-1} wesentlich niedrigerfrequent als die von 9-Acetylphenanthren (1685 cm^{-1}) auftritt¹⁹.



Beim Studium der Literatur sind wir schließlich auf einen Fall gestoßen, bei dem eine gleichartige Umlagerung an einem rein olefinischen System beobachtet wurde. Hierbei lagert das im Gefolge der Addition von Natrium-perfluoracetanilid an Acetylendicarbonsäure-diethylester gebildete carbanionische Zwischenprodukt **20** zum Natrium-enaminid **21** um²⁰.

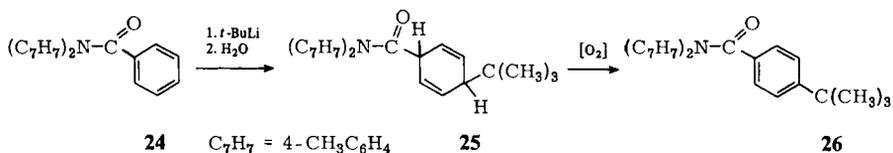


Trotz der eingangs geäußerten Vorbehalte bezüglich der Verwertbarkeit direkter Metallierungsmethoden²¹ für derartige Umlagerungsreaktionen haben wir einige diesbezügliche Experimente durchgeführt, nicht zuletzt angeregt durch den Befund, daß Triphenylharnstoff unmittelbar zum Dilithiumderivat **22** metalliert werden kann, das dann im Sinne unseres Konzepts zu **23** umlagert²².



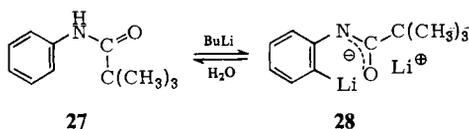
Als erstes Modell wurde *N,N*-Di-*p*-tolylbenzamid (**24**) mit *tert*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei -100°C umgesetzt, wobei während des Auftauens auf Raumtemperatur gelbbraun-orange Farbtonungen zu beobachten waren. Nach Hydrolyse konnten zunächst nur 36% Ditolylamin, 40% Benzoesäure und 22% Edukt isoliert werden. Ein

zusätzlich erhaltenes Öl (13%) kristallisierte erst im Verlauf mehrtägigen Stehenlassens an der Luft. Analysen und Spektren sprachen für das Vorliegen von 4-*tert*-Butyl-*N,N*-di-*p*-tolylbenzamid (**26**), was durch Synthese eines Vergleichspräparates aus Ditolylamin und 4-*tert*-Butylbenzoylchlorid abgesichert wurde.

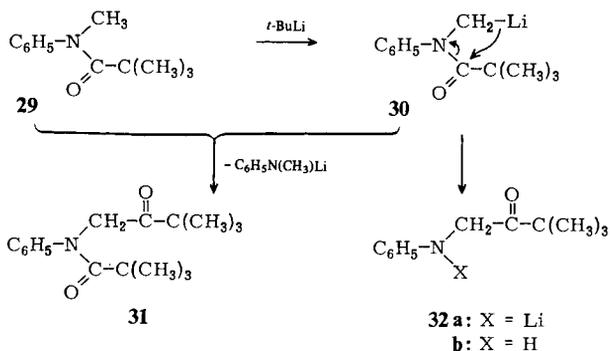


Neben einer undefinierten Spaltreaktion, die nicht näher untersucht wurde, hat hier offenbar eine „phenyloge Carbonyladdition“ des *tert*-Butyllithiums über die *p*-Position des Benzoylrestes zu **25** stattgefunden, der sich eine langsame Lufoxidation zu **26** anschloß. Eine vergleichbare Reaktionsfolge ist auch für die [1,6]-Addition von *tert*-Butylmagnesiumchlorid an Benzophenon vorgeschlagen worden²³⁾.

Um derartigen *p*-Additionen aus dem Weg zu gehen, haben wir uns im folgenden mit der Metallierbarkeit von Pivalinsäureaniliden befaßt. Hier war schon bekannt, daß sich das sekundäre Amid **27** glatt zu dem *o*-Lithioderivat **28** dimetallieren läßt, das allerdings keine [1,3]-Acylverschiebung eingeht²⁴⁾.

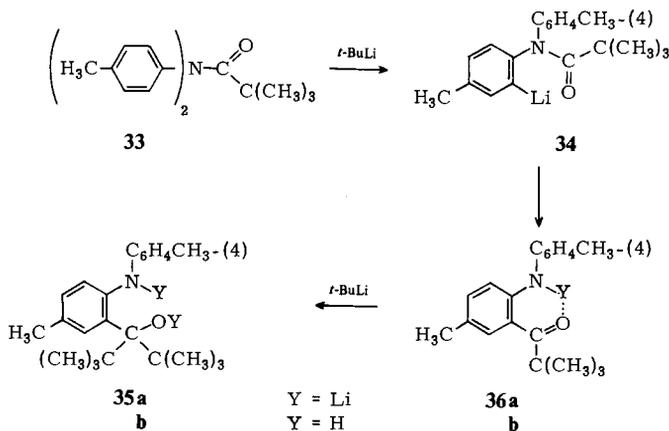


Wurde nun in der üblichen Weise das tertiäre Amid **29** mit *tert*-Butyllithium umgesetzt, so konnte tatsächlich ein isomeres Produkt **32b** isoliert werden, das seine Entstehung aber einer [1,2]- und nicht der erwarteten [1,3]-Umlagerung verdankt. Für die hier maßgebliche einleitende Metallierung der *N*-Methylgruppe spricht neben der Konstitution des literaturbekannten **32b**²⁵⁾ auch das in geringer Ausbeute erhaltene Nebenprodukt **31**, das man sich durch Acylierung des Zwischenproduktes **30** mit Ausgangsamid **29** entstanden denken kann.



Vergleichbare Lithierungen von *N*-, *O*- oder *S*-Alkylgruppen sterisch überladener Carbonsäureamide^{26,27}, -ester²⁶ oder -thioester²⁷ sind in jüngster Zeit mehrfach beobachtet worden. Im übrigen steht die Umlagerung **30** \rightarrow **32a** in enger Beziehung zu den als „Hetero-Wittig-Umlagerungen“ bekanntgewordenen [1,2]-Umlagerungen von Carbonsäureestern²⁸, -imidsäureestern²⁹, -dithioestern³⁰ und auch entsprechenden Phosphin- und Phosphorsäurederivaten³¹.

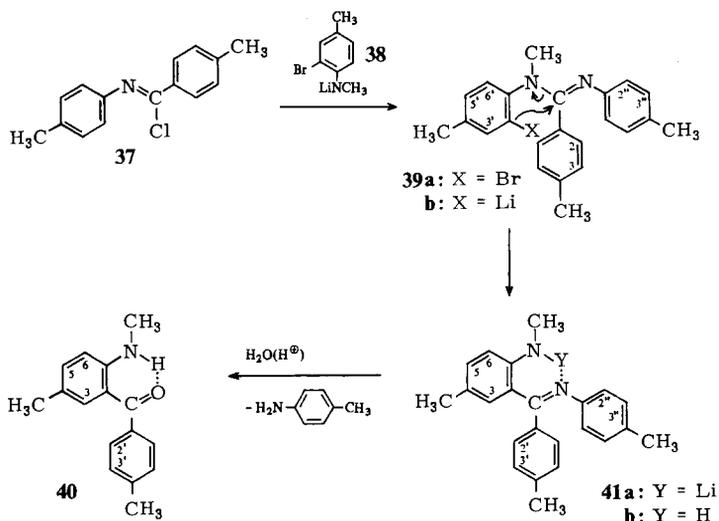
Erst bei der Umsetzung von Di-*p*-tolylpivalamid (**33**) mit *tert*-Butyllithium gelang schließlich die unmittelbare *ortho*-Metallierung eines Arylrestes zu **34**, der sich dann die [1,3]-Pivaloyl-Verschiebung anschloß. Allerdings konnte hier das Umlagerungsprodukt **36a** (bzw. **b**) selbst nicht gefaßt werden, da dies, auch wenn nur 1 Äquivalent Butyllithium verwendet wird, offensichtlich rasch zu **35a** weiterreagiert. Infolgedessen konnten neben 43% **35b** noch 50% unumgesetztes Edukt isoliert werden. Bei der Verwendung von zwei Äquivalenten des Metallorganyls konnte **33** zu 78% in **35b** umgewandelt werden.



Es ist erstaunlich, daß das sterisch doch recht belastete primäre Umlagerungsprodukt **36a** rascher mit *tert*-Butyllithium reagiert als das Edukt **33**. Möglicherweise ist hierfür eine Aktivierung durch intramolekulare Komplexierung verantwortlich (siehe Formelbild).

Angesichts der besonders glatt verlaufenden carbanionisch induzierten [1,3]-Umlagerungen bei tertiären Amidin lag es nahe, auch entsprechende Amidine in diesem Sinne umzusetzen. Als Modell wählten wir *N*¹-(2-Brom-4-methylphenyl)-*N*¹,4-dimethyl-*N*²-(4-methylphenyl)benzamidin (**39a**), das aus dem Imidoylchlorid **37** mit dem Lithiumsalz von 2-Brom-*N*,4-dimethylanilin (**38**) mit 34% Ausbeute zugänglich ist. Wurde **39a** nun in der üblichen Weise mit *tert*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei -100°C umgesetzt, so konnte auch im Verlauf einer Stunde keinerlei Veränderung der Reaktionsmischung beobachtet werden. Beim Erwärmen erfolgten sukzessive Trübung, Niederschlagsbildung (wahrscheinlich **39b**) und ab etwa -45°C allmähliche Rotfärbung, bis bei -20°C eine nun beständige blutrote Lösung entstanden war. Daraus läßt sich ableiten, daß die Umlagerung der farblosen Vorstufe **39b** in das ein delokalisiertes Amid-Ion enthaltende rote Lithiumderivat **41a** bei deutlich höherer Temperatur einsetzt als entsprechende Reaktionen der *ortho*-metallierten Säureamide **13a, b**

und **17b**. Dies ist im Einklang mit der gegenüber einer Carbonylfunktion reduzierten Polarität und damit erschwerten nucleophilen Angreifbarkeit einer Imidoylfunktion.

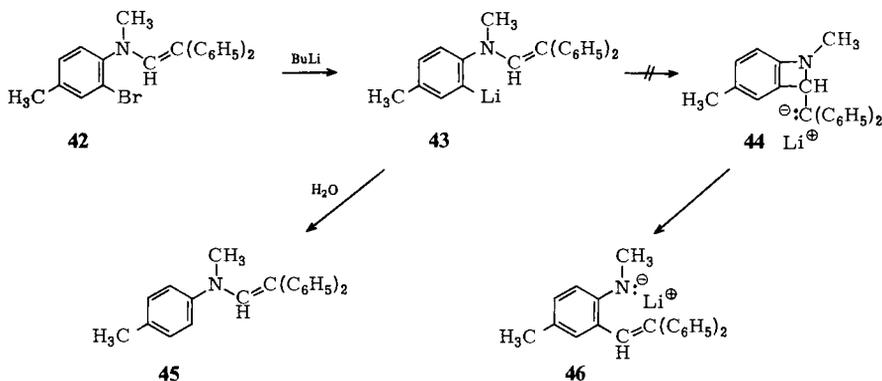


Vorsichtige Hydrolyse lieferte in nahezu quantitativer Ausbeute gelbes *N*,4-Dimethyl-2-[(4-methylphenyl)(4-methylphenylimino)methyl]anilin (**41b**), das zur weiteren Konstitutionsabsicherung sauer zu Aminobenzophenon **40** und *p*-Toluidin gespalten wurde. Auf Grund des relativ scharfen Schmelzpunktes von **41b** (45–47 °C) ist anzunehmen, daß im festen Zustand nur eine Form, wahrscheinlich die in der Formel gezeigte *E*-Form, vorliegt, in Lösung erfolgt rasche *cis-trans*-Isomerisierung zu einem Gleichgewichtsgemisch, das $\approx 15\%$ *Z*-Isomeres enthält. Das Isomerenverhältnis konnte aus den Integrationen der Methylsignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum abgelesen werden, wobei noch zu bemerken ist, daß die *N*-Methylgruppe des *E*-Isomeren infolge des Vorliegens einer intramolekularen Wasserstoffbrücke wieder mit dem Amino-Proton koppelt ($J = 4.4$ Hz).

Im Massenspektrum des Aminobenzophenons **40** findet man einen ähnlich intensiven (M – OH)-Peak wie bei der analogen Verbindung **14a**. Besonders interessant ist nun aber, daß sich für das Imin **41b** eine vergleichbare Fragmentierung sogar zu 100% registrieren läßt, wobei natürlich das NHC_7H_7 -Bruchstück in Verlust geraten ist. Möglicherweise sind hier ähnliche Wasserstoffübertragungs- und Cyclisierungsmechanismen wie bei *o*-Aminobenzophenon¹⁶ ausschlaggebend.

Im Anschluß an die obige Versuchsreihe war nun von Interesse, ob unter gleichen Bedingungen gegebenenfalls auch eine olefinische Gruppe zu solchen carbanionisch induzierten [1,3]-Wanderungen veranlaßt werden konnte. Dies wurde anhand des Enamins **42** überprüft, das nach konventionellen Methoden aus Diphenylacetaldehyd und 2-Brom-*N*,4-dimethylanilin zugänglich war. Obwohl hier die Diphenylethenyl-Gruppe des Eduktes **42** wesentlich weniger polar als eine Imin- oder gar Carbonyl-Funktion ist, sollte doch die Ausbildung des resonanzstabilisierten Diphenylmethanid-Strukturele-

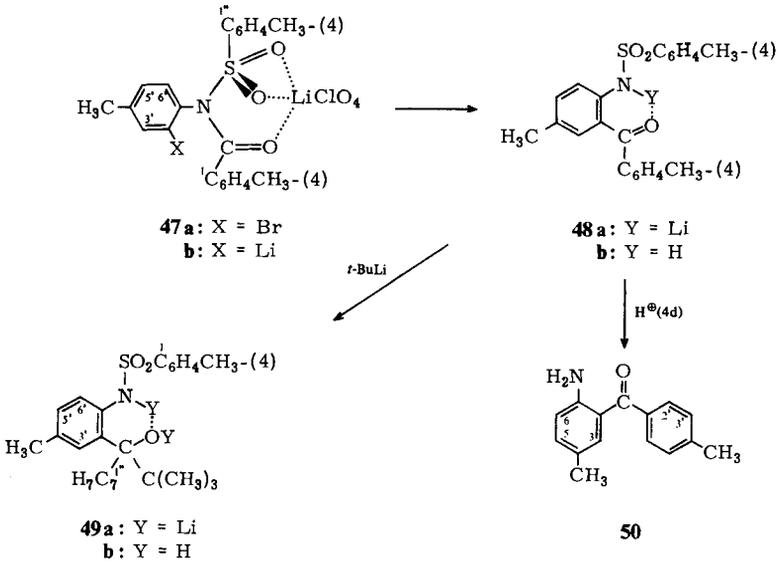
ments im Zwischenprodukt (oder Übergangszustand) **44** genügend Antrieb für die erwünschte Reaktion **43** \rightarrow **46** liefern.



Wurde das *o*-Bromenamin **42** in der üblichen Weise mit *tert*-Butyllithium in Tetrahydrofuran umgesetzt, so erhielt man nach Hydrolyse 92% an debromiertem Edukt (**45**). Dies beweist, daß zwar der Halogen/Metall-Austausch zu **43** stattgefunden hat, daß aber die Weiterreaktion über **44** zu **46** unterblieben ist. Auch verschärfte Bedingungen, mehrstündiges Kochen eines gleichen Ansatzes in Diethylether, lieferte kein Umlagerungsprodukt, sondern nur wieder 65% **45**, daneben erhöhte Anteile an undefinierten Nebenprodukten.

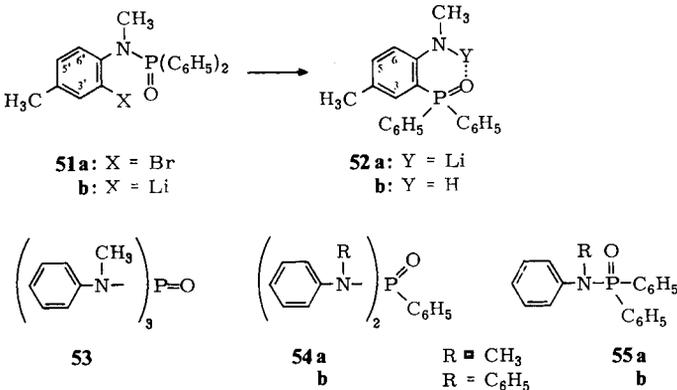
Wie sich im Verlauf der bisherigen Untersuchungen herausgestellt hat, sind *N*-(2-Lithioaryl)benzamide bzw. -benzolsulfonamide besonders gut zur [1,3]-Verschiebung ihrer Acylfunktionen geeignet. Es lag daher auf der Hand, beide Funktionalitäten an ein und dieselbe Gleitschiene zu knüpfen, um so ihre relativen Wanderungstendenzen unter „freien“ Konkurrenzbedingungen zu prüfen. Als Modell hierfür kam das gemischte Amid-Sulfonamid **47a** in Frage, das durch sukzessive Toluolsulfonylierung und Toluoylierung von 2-Brom-4-methylanilin zugänglich war. Die Experimente zur Umlagerung von **47a** mit *tert*-Butyllithium in Tetrahydrofuran wurden in Gegenwart eines Überschusses an Lithiumperchlorat vorgenommen, da sich in Vorversuchen gezeigt hatte, daß anderenfalls das Butyllithium offensichtlich durch Komplexierung analog **47a** vom erwünschten Reaktionsort ferngehalten wurde. Wurde so „**47a** · LiClO_4 “ mit einem Äquivalent *tert*-Butyllithium umgesetzt, so entstanden neben „formalen“ Hydrolyseprodukten 55% des Umlagerungsproduktes **48b**, wobei wieder intermediär eine intensive blaugrüne Färbung zu beobachten war. Selbst bei Verwendung von 1.3 Äquivalenten Butyllithium wurden neben 47% Umlagerungsprodukt **48b** immer noch 14% Edukt isoliert, daneben aber auch 11% **49b**, das seine Entstehung der Weiterreaktion des Benzophenons **48a** mit überschüssigem Butyllithium verdankt. Dies beweist, daß hier der 4-Methylbenzoyl- und nicht der Tosyl-Rest gewandert ist, ganz im Einklang mit dem Ergebnis der (nur langsam verlaufenden) Hydrolyse von **48a** zum bekannten³²⁾ Aminobenzophenon **50**. Es sei daran erinnert, daß unter restriktiveren Bedingungen, wenn beide wanderungsbefähigten Funktionen in einen fünfgliedrigen Ring eingebaut sind, der dort ringerweiternde intramolekulare Angriff des Phenyl-

Anions ausschließlich auf die Sulfonylgruppe erfolgt, was mit stereoelektronischen Argumenten begründet werden kann³³⁾.



Bei den entsprechenden Umsetzungen des 48-analogen *N,N*-Dibenzoyl-2-brom-4-methylanilins wurde ein sehr viel komplexerer Reaktionsverlauf beobachtet, da neben formalen Hydrolyseprodukten nur kleine Ausbeuten an Umlagerungsfolgeprodukten und Produkten intermolekularer Reaktionen isoliert werden konnten³³⁾.

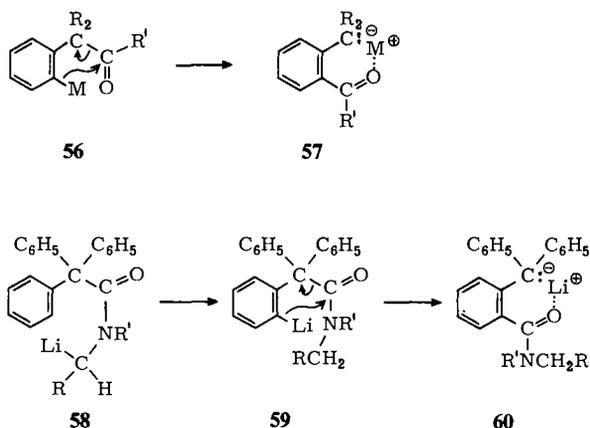
Wie bereits mehrfach angedeutet wurde, entstanden bei den meisten Umsetzungen *N*-aroylierter Aniline und auch der entsprechenden Phenolester mit Butyllithium neben den eigentlichen Umlagerungsprodukten stets stark wechselnde Mengen an „formalen“ Hydrolyseprodukten – Säuren, Aniline und Phenole – in etwa äquimolarem Verhältnis. In Blindversuchen konnte allerdings gezeigt werden, daß hierfür tatsächliche Hydrolysereaktionen der Edukte im Verlauf der Aufarbeitung nicht in Frage kamen. Wir sind gegenwärtig dabei zu prüfen, ob derartige Spaltreaktionen vielleicht durch Ein-Elektronen-Übertragungen vom Metallorganyl auf die Acylfunktion in die Wege geleitet werden³⁴⁾.



Dieses Kapitel abrundend konnten wir schließlich zeigen, daß auch ein den bisherigen Modellen entsprechendes Phosphinsäureamid **51a** gemäß unserer Leitidee zu reagieren vermag^{5,35}. Wurde das aus dem Lithium- oder Natriumsalz des 2-Brom-*N*,4-dimethylanilins und Diphenylphosphinylchlorid leicht herstellbare **51a** in der üblichen Weise mit *n*-Butyllithium bei -70°C umgesetzt und dann auf Raumtemperatur erwärmt, konnte man wieder die bekannten Farbspiele, hier von rotbraun nach kirschrot, beobachten. Nach hydrolytischer Aufarbeitung ließen sich bis zu 48% Umlagerungsprodukt **52b** isolieren, das insbesondere über seine charakteristischen spektroskopischen Daten identifiziert wurde ($\nu\text{NH} = 3360$, $\nu\text{PO} = 1175\text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{NCH}_3) = 2.76$, d , $J = 5\text{ Hz}$, s nach H/D-Austausch).

Versuchen, die Phosphorsäure-, Phosphonsäure- und Phosphinsäureamide **53**, **54**, **55** über direkte Metallierungen in analoge Umlagerungsreaktionen einzuschleusen, war kein Erfolg beschieden³⁵.

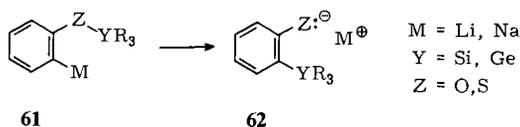
Wenn man die bisherigen Ergebnisse zusammenfassend wertet, gelangt man zwangsläufig zu dem Schluß, daß das eingangs vorgestellte allgemeine Umlagerungsschema **A** \rightarrow **B** letztlich auch für Modelle gelten sollte, bei denen E eine Kohlenstoffgruppe CR_2 darstellt. Auch hier würde ja ein bestenfalls induktiv stabilisiertes Phenyl-Anion in ein resonanzstabilisiertes Anion – in diesem Falle ein Benzyl-Anion – umgewandelt. In der Tat lassen sich in der neueren Literatur einige Beispiele dafür finden, daß auf verschiedene Weise erzeugte phenylaniononoide Edukte **56** zu benzylianionoiden Produkten **57** umlagern³⁶. In besonders naher Beziehung zu unseren eigenen Untersuchungen steht dabei eine von Seebach et al.³⁷) beschriebene Umlagerungsreaktion, bei der die unmittelbare Umlagerungsvorstufe **59** sogar in einer Transmetallierung aus dem Primärmetallierungsprodukt **58** gebildet wurde.



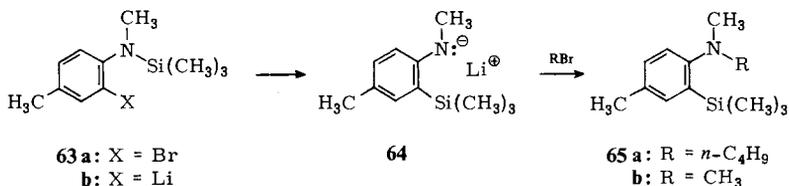
Umlagerungen koordinativ ungesättigter Systeme

Eine Erweiterung unseres ursprünglichen Umlagerungskonzepts war nun auch insofern möglich, als koordinativ ungesättigte Gruppen vom Silyl-Typ grundsätzlich zu analogen [1,3]-Verschiebungen befähigt sein sollten, zumal ja seit langem bekannt ist,

daß Derivate des tetrakoordinierten Siliciums mit den verschiedensten Nucleophilen leicht zu mehr oder weniger stabilen pentakoordinierten Zwischenverbindungen reagieren können³⁸⁾. Tatsächlich sind nun derartige Silyl- und auch Germylwanderungen bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen mit *ortho*-metallierten Arylsilylethern³⁹⁾, -thioethern⁴⁰⁾ und Germylethern⁴¹⁾ **61** realisiert worden, wie hier nur schematisch gemäß **61** → **62** dokumentiert sei.



In diesem Zusammenhang war besonders von Interesse, die relativen Wanderungstendenzen von koordinativ ungesättigter Silylgruppe einerseits und π -ungesättigter Benzoylgruppe andererseits an ein und demselben Substrat zu bestimmen. Hierzu mußte aber erst einmal geprüft werden, ob die Trimethylsilylgruppe auch in einer **61**-analogen Aminoverbindung zur [1,3]-Wanderung befähigt war⁴²⁾. Wurde in diesem Sinne das silylierte *o*-Bromanilin-Derivat **63a** in der üblichen Weise mit *n*-Butyl- oder auch mit Methylolithium behandelt, so erhielt man über das *o*-Lithio-Derivat **63b** und ohne auffällige Farberscheinungen (!) tatsächlich die Umlagerungsprodukte **65a** bzw. **b**, die ihre Entstehung der schnellen Abfangreaktion des eigentlichen Umlagerungsproduktes **64** mit den dem initiiierenden Halogen-Metall-Austausch entstammenden Alkylbromiden verdanken.

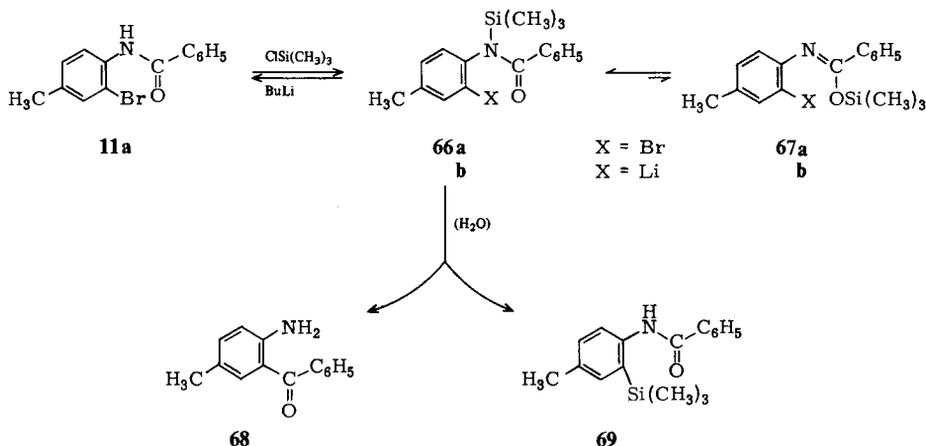


Zur Durchführung des Konkurrenzexperimentes wurde durch Trimethylsilylierung des Benzanilids **11a** das *N*-Silyl-*N*-acylanilin **66a** hergestellt, das in Lösung mit dem zu 5% vorliegenden Imidsäure-silylester **67a** im Gleichgewicht steht⁴³⁾. Setzt man dieses Gleichgewichtsgemisch in Tetrahydrofuran bei -100°C mit einem Äquivalent *tert*-Butyllithium um, so erhält man eine kirschrote Lösung, die sich beim Aufwärmen auf Raumtemperatur nicht mehr verändert. Nach hydrolytischer Aufarbeitung lassen sich 30% 2-Benzoyl-4-methylanilin (**68**), 33% *N*-[4-Methyl-2-(trimethylsilyl)phenyl]benzamid (**69**) und 28% *N*-(2-Brom-4-methylphenyl)benzamid (**11a**) isolieren.

Ein Vergleichspräparat zu **69** wurde durch sukzessive Umsetzung von **11a** mit 2 Äquivalenten *n*-Butyllithium und überschüssigem Trimethylsilylchlorid und anschließende Hydrolyse hergestellt.

Das Konkurrenzexperiment hat also rein formal eine gleichgewichtige Umlagerungstendenz für den Trimethylsilylrest und die Benzoylgruppe belegt, zugleich aber noch eine Entsilylierung mit sich gebracht, die sehr wahrscheinlich durch den direkten Angriff

des *tert*-Butyllithiums auf die Silylgruppe des Edukts **66a** (oder **67a**) bewirkt wird. Dafür spricht, daß auch ein Ansatz der bis zu 22 h bei -100 bis -78°C gehalten wurde, praktisch die gleichen Produktausbeuten lieferte, was die bloße Hydrolyse unumgesetzten Edukts **66a** (bzw. **67a**) als Quelle für das entsilylierte Produkt **11a** ausschließt. Es läßt sich allerdings nicht ausschließen, daß die Übertragung der Silyl-Gruppe allein via Silylester-Form **67b** erfolgt, so daß man streng genommen – da dann unterschiedliche Wanderungsmechanismen vorlägen – nicht von „gleichen Umlagerungstendenzen“ sprechen dürfte.



Abschließende Betrachtungen zur allgemeinen Bedeutung metallorganisch induzierter Umlagerungsreaktionen

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß [1,3]-Verschiebungen ungesättigter Gruppen im Sinne einer Fries-Reaktion dann unter besonders milden Bedingungen und vor allem eindeutig erfolgen, wenn der Reaktionsverlauf über (carb)anionische Zwischenstufen gesteuert wird. Warum das so ist, so sein muß, wird anhand einer schematischen Betrachtung des Reaktionsprofils z. B. der *N*-Arylcarbonsäureamid-Umlagerung deutlich (Abb. 1).

Auf Grund thermochemischer Daten für das Paar Phenylacetat/*o*-Hydroxyacetophenon⁴⁴⁾ und zufolge von Bindungsinkrement-Abschätzungen⁴⁵⁾ können für die Edukt- und Produktsysteme I und IV in der Regel etwa gleiche Energieinhalte angenommen werden. Unabhängig davon sind aber für rein thermische Umlagerungen $\text{I} = \text{IV}$ so hohe Aktivierungsenergien vonnöten, daß ihnen ohnehin keine praktische Bedeutung zukommt bzw. eher Zersetzungsreaktionen zum Zuge kommen. Dies folgt unter anderem daraus, daß beispielsweise beide Komponenten des Modellpaares **16a** (H statt D), **14a** selbst nach fünftägigem Erhitzen auf 250°C weitgehend unverändert vorliegen⁴⁶⁾.

Ganz andere Verhältnisse findet man bei carbanionisch induzierten Umlagerungen dieser Art, deren Verlauf mit Hilfe der Abb. 1 diskutiert wird. Durch Kombination mit einem energiereichen Metallorganyl RLi wird die Eduktseite zunächst energetisch aufgeladen; das nun hochangeregte System **I*** reagiert nach Maßgabe der relativen Acidi-

täten von RH ($pK_s \approx 45$) und ArH ($pK_s \approx 35$)⁴⁷ zum intermediären arylanionischen System **II**, wobei, insbesondere bei Anwendung der Halogen/Metall-Austausch-Variante, nur eine niedrige Aktivierungsbarriere zu überwinden ist. Einer ähnlichen pK_s -Wert-Differenz verdankt der nun folgende eigentliche Umlagerungsschritt seine Triebkraft, der zum resonanzstabilisierten System **III** führt (pK_s von *o*-Acylnilin < 27)⁴⁷. Abschließende Hydrolyse liefert dann das Produkt-System **IV**. Unter diesen Bedingungen wird also das Edukt-System **I** irreversibel in das Produkt-System **IV** umgewandelt. Abb. 1 läßt darüber hinaus sofort erkennen, wie derartige Umlagerungen gegebenenfalls auch umgekehrt werden könnten. Wird nämlich durch katalytische Mengen einer starken Base (wieder RLi) ein minimaler Anteil Produkt-System **IV** energetisch auf **IV*** angehoben, so sollte sich daraus sofort wieder das resonanzstabilisierte System **III** bilden. Selbst wenn jetzt nur eine verschwindend kleine Menge des instabileren Anions des Systems **II** gebildet würde, könnte dieses durch noch reichlich vorhandenes Produkt-Substrat **IV** zu **I** rückprotolysiert werden. Gleichzeitig würde dabei wieder das Anion des Systems **III** gebildet und das Ganze könnte bis zur völligen Rückverwandlung von **IV** in **I** weiterlaufen. Leider ließ sich diese Möglichkeit bei den hier behandelten Umlagerungen nicht realisieren. Man darf dabei jedoch nicht übersehen, daß sich die Anionen **III** eventuell durch ganz andersartige Ausweichreaktionen der Rückverwandlung in **I** entziehen könnten. Bei bestimmten Typen anionisch initiiert [1,2]-Umlagerungen sind solche Reversibilisierungen mit katalytischen Basenmengen jedoch tatsächlich beobachtet worden⁴⁸.

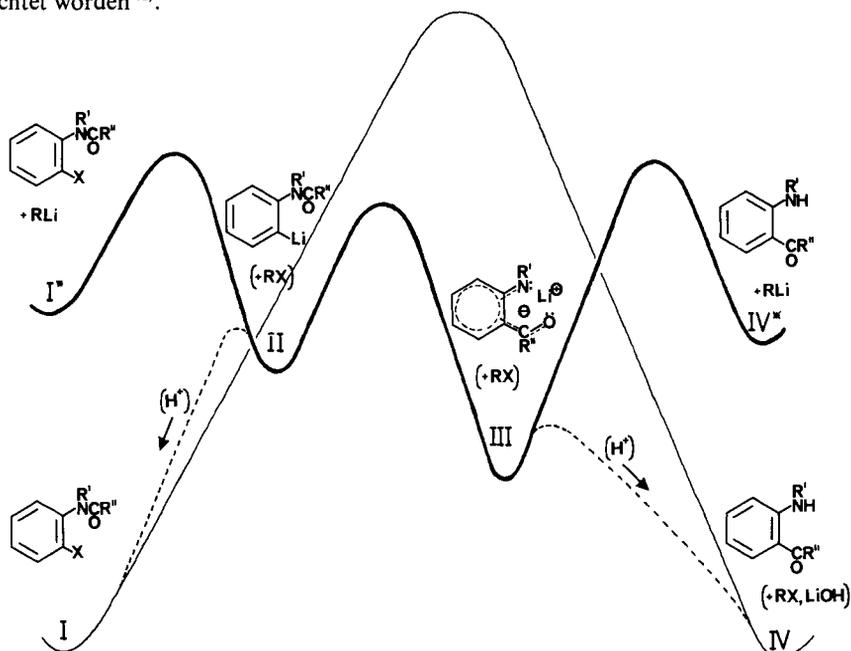


Abb. 1. Schematische Darstellung der Energieprofile vergleichbarer thermischer und anionischer induzierter [1,3]-Umlagerungen. (—) Potentielle thermische Reaktion, (—) anionische Reaktionssequenzen, (-----) Reaktionsabbruch durch Protolyse. X = H, Br; R, R' = Alkyl, Aryl; R'' = Aryl, *tert*-Alkyl)

Diese Arbeiten wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, vom *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF AG*, Ludwigshafen/Rh., gefördert, wofür wir uns bedanken.

Experimenteller Teil

Umsetzungen mit metallorganischen Reagenzien wurden in unter Vakuum ausgeflamten Apparaturen unter trockenem Reinstickstoff durchgeführt. *n*-Butyllithium in Hexan und *tert*-Butyllithium in Pentan wurden von der Firma Metallgesellschaft, Hanau, bezogen; Methylolithium wurde aus Methylchlorid mit Lithiummetall in Diethylether hergestellt (*U. Schöllkopf* in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. 13.1, S. 135, Thieme 1970) und in dieser etwas salzhaltigen Form eingesetzt. Der Gehalt der Lösungen wurde durch Titration mit Diphenylessigsäure bestimmt (*W. G. Kofron* und *L. M. Baclawsky*, *J. Org. Chem.* **41**, 1879 (1976)). Diethylether und Tetrahydrofuran wurden für alle metallorganischen Ansätze über Natriumdraht getrocknet und vor Gebrauch über Lithiumaluminiumhydrid destilliert. Temperaturen von $\approx -80^\circ\text{C}$ wurden in einem Methanol/Trockeneis-Gemisch, solche von -100°C durch Zumischung von flüssiger Luft zu Methanol bis zu dessen Erstarrung erreicht.

Chromatographien: Säulentrennungen mit neutralem Aluminiumoxid oder Kieselgel 0.05–0.2 mm Merck; präparative Dünnschichtchromatographie: Kieselgel PF 254 Merck; qualitative Dünnschichtuntersuchungen: Streifen der Schichtdecke 0.25 mm Kieselgel GF 254 auf Alufolie. Fraktionen bzw. Substanzen werden in der Reihenfolge ihrer R_F -Werte aufgeführt, und zwar die mit dem höchsten R_F -Wert zuerst. – Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Apparatur nach Dr. Tottoli der Firma Büchi. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg. – Infrarot-Spektren: Gerät BE 4240 Beckman, wenn nicht anders erwähnt, in Kaliumbromid. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Geräte A 60, EM 360 (60 MHz), EM 390 (90 MHz) der Firma Varian und WH 300 (300 MHz) der Firma Bruker, interner Standard TMS. Die Aufspaltungsmuster wurden grundsätzlich nach 1. Ordnung analysiert. Die Kopplungskonstanten sind daher nur Näherungswerte. – Massen-Spektren: Geräte Atlas CH₄ der Firma Friedrich Krupp, CEC 21/110 B der Firma DuPont de Nemours oder ZAB der Firma Vacuum Generators GmbH. Abkürzungen: QT = Quelltemperatur, PT = Proben temperatur. Elektronenanregungsenergie 70 eV, wenn nicht anders angegeben. Es werden im allgemeinen nur die charakteristischen Fragmente mit rel. Intensitäten > 10% angegeben.

Ester-Umlagerungen

2-Brom-4-methylphenol wurde gemäß Lit.⁴⁹⁾ mit 89% hergestellt, Sdp. $95.5-98.5^\circ\text{C}/13$ Torr (Lit.⁴⁹⁾ $77^\circ\text{C}/2$ Torr), $n_D^{20} = 1.5791$. – IR: 3515 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$: (CCl_4): $\delta = 2.26$ (s, 3H); 5.29 (s, OH); 6.84 (d, $J = 9$ Hz, 6-H); 7.00 (d, $J = 9$ Hz, 5-H); 7.23 (s, 3-H).

(2-Brom-4-methylphenyl)-benzoat (**3a**) wurde gemäß Lit.⁵⁰⁾ aus *2-Brom-4-methylphenol* und Benzoylchlorid mit 72% Ausb. hergestellt. Schmp. 69°C (Lit.⁵¹⁾ $71-72^\circ\text{C}$), asbestartige Nadeln aus Ethanol. – IR: 1744 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3): $\delta = 2.37$ (s, 3H); 7.16 (s, 2H, 5', 6'-H); 7.50–7.66 (m, 4H); 8.29 (dd, $J = 9.0, 2.0$ Hz, 2,6-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrO}_2$ (291.15) Ber. C 57.26 H 3.81 Br 27.45 Gef. C 57.64 H 3.90 Br 27.63

(4-Methylphenyl)-benzoat wurde aus *p*-Kresol und Benzoylchlorid mit 62% Ausb. hergestellt, Schmp. 69°C (Lit.⁵²⁾ 70°C), farblose Tafeln aus Ethanol. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.37$ (s, 3H); 7.03 (d, $J = 8.5$ Hz, 2', 6'-H); 7.15 (d, $J = 8.5$ Hz, 3', 5'-H); 7.50 (m, 3,4,5-H); 8.18 (dd, $J = 9.0, 2.0$ Hz, 2,6-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (212.25) Ber. C 79.23 H 5.70 Gef. C 79.04 H 5.80

(2-Brom-4-methylphenyl)-pivaloat (**3b**) wurde aus *2-Brom-4-methylphenol* und Pivaloylchlorid mit 82% Ausb. hergestellt⁵⁰⁾. Sdp. $81-87^\circ\text{C}/0.1$ Torr; $n_D^{21} = 1.5123$. – IR: 1761 cm^{-1} (CO). –

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.36$ (s, 9H); 2.31 (s, 3H); 6.87 (d, $J = 8.3$ Hz, 6'-H); 7.06 (dd, $J = 8.3$, 1.5 Hz, 5'-H); 7.37 (s breit, 3'-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$ (271.2) Ber. C 53.15 H 5.58 Br 29.47 Gef. C 53.17 H 5.75 Br 29.67

(4-Methylphenyl)-pivaloat wurde aus *p*-Kresol und Pivaloylchlorid mit 63% Ausb. hergestellt⁵⁰. Schmp. 39°C (Lit.¹¹ 40°C), farblose Blättchen aus Ethanol. – IR: 1756 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.30$ (s, 9H); 2.30 (s, 3H); 6.82 (d, $J = 8.5$ Hz, 2',6'-H); 7.05 (d, $J = 8.5$ Hz, 3',5'-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (192.3) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 75.01 H 8.40

Allgemeine Arbeitsvorschrift für carbanionisch induzierte Umlagerungen

Ein Zweihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Dimrothkühler mit Gaseinleitungsaufsatz wird unter Vakuum dreimal ausgeflammt und jeweils mit trockenem Reinstickstoff gespült. Nach Erkalten der Apparatur wird ein Trockenrohr aufgesetzt und unter Stickstoff die betreffende gut getrocknete Substanz sowie das absol. Lösungsmittel eingefüllt. Nach vollständigem Lösen hängt man den Kolben in ein Kühlbad, wartet 10 min auf den Temperatureausgleich und tropft dann unter gutem Rühren das Lithiumorganyl relativ schnell zu. Nach Beendigung des Halogen-Metallaustauschs (etwa 1/2–1 h; manchmal mit Niederschlagsbildung verbunden), läßt man allmählich auftauen und hydrolysiert bei Raumtemp. mit wenigen ml einer wäßrigen Ammoniumchloridlösung. War das eingesetzte Lösungsmittel THF, so wird dieses größtenteils abdestilliert und durch Ether ersetzt. Zur Abtrennung von Carbonsäuren extrahiert man die organische Phase mit Hydrogencarbonatlösung, aus der man die Säuren mit verd. Salzsäure freisetzt. Phenolische Produkte trennt man durch anschließendes Ausschütteln mit verd. Natronlauge und Freisetzung hieraus mit verd. Salzsäure ab. Amine werden durch Extraktion mit 15proz. Salzsäure abgetrennt; die Wiederausscheidung wird unter guter Kühlung und kräftigem Rühren mit verd. Natronlauge vorgenommen.

Anionische Umlagerung von **3a** zu 2-Benzoyl-4-methylphenol (**7a**) (Chem.-Abstr.-Name: (2-Hydroxy-5-methylphenyl)phenylmethanon)

a) Mit *n*-Butyllithium in THF bei -78°C : Gemäß der allgemeinen Vorschrift löst man 2.26 g (7.8 mmol) **3a** in 70 ml THF und kühlt auf -78°C . Die klare farblose Lösung wird beim Zutropfen eines Äquivalents *n*-Butyllithium bläulich olivgrün. Beim Auftauen ändert sich die Farbe zwischen -50 und -40°C nach gelboliv, bei der Hydrolyse dann nach intensiv gelb. Aus dem Hydrogencarbonatextrakt erhält man 63% Benzoesäure, aus dem Natronlaugeextrakt durch Ansäuern auf pH 9–8 und Aufnehmen mit Ether ein gelbes, schnell kristallisierendes Öl, das noch stark nach Kresol riecht. Aus Ethanol 0.055 g (3%) **7a**, gelbe Nadeln oder Blättchen, Schmp. 82°C (Mischprobe, IR-Vergleich).

b) Mit *n*-Butyllithium in THF bei -100°C : 2.91 g (10 mmol) **3a** in 50 ml THF bei gleichem Vorgehen und Reaktionsverlauf wie unter a). Neben 15–17% Benzoesäure wurden 0.34 g (16%) rohes bzw. 0.205 g (10%) reines **7a** erhalten, Schmp. 82°C (Mischprobe).

c) Mit *tert*-Butyllithium in THF bei -100°C : Ansatz analog b) mit einem Äquivalent *t*-BuLi; Lösung bei Raumtemp. rotbraun, nach Hydrolyse gelbgrün; Ausb. 0.18 g (9%) **7a** (neben $\approx 15\%$ Benzoesäure). Schmp. 82°C (Mischprobe). Ein Vergleichspräparat wurde durch Erhitzen von (4-Methylphenyl)-benzoat mit AlCl_3 hergestellt^{6a}, Schmp. 82°C ($83-84^\circ\text{C}^{6a}$). – IR: 1635, 1609 cm^{-1} (CO)⁵³. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.24$ (s, 3H); 6.88 (d, $J = 8.5$ Hz, 6-H); 7.1–7.7 (m, 7H); 11.72 (s, OH)⁵³. – MS (PT = Raumtemp., QT = 160°C): m/z (rel. Int. %) = 212 (86, M); 211 (100, M – H); 195 (3, M – OH); 135 (45, M – C_6H_5); 134 (14, M – H, – C_6H_5); 107 (6, M – COC_6H_5); 105 (23, COC_6H_5); 77 (30, C_6H_5).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (212.25) Ber. C 79.23 H 5.70 Gef. C 79.00 H 5.83

Von beiden Produkten wurden die 2,4-Dinitrophenylhydrazone hergestellt, die identisch waren. Schmp. 240 °C (hellorange Nadeln aus Eisessig, Mischprobe, IR-Vergleich).

Umlagerung von 3b zu 2-Pivaloyl-4-methylphenol (7b) (*Chem.-Abstr.-Name: 1-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2,2-dimethyl-1-propanon*): Gemäß der allgemeinen Vorschrift erhält man aus 13.56 g (50 mmol) **3b** in 150 ml THF bei -100 °C mit 1 Äquivalent *n*-Butyllithium eine schwach gelbe Lösung, die im Laufe von 2 h intensiv gelb wird. Beim Auftauen färbt sich die Lösung bei -80 °C orange, bei -65 °C rotbraun und bei Raumtemp. bräunlich-gelb, bei der Hydrolyse schließlich hellgelb. Aus dem Natronlaugeextrakt ist bei pH 9–8 ein gelbes Öl abtrennbar, welches über eine Vigreuxkolonne destilliert wird. Fraktion 1: Sdp. 25–50 °C/0.3 Torr (laut DC Kresol); Fraktion 2: Sdp. 51 °C/0.3 Torr, 2.43 g (25%) **7b**, $n_D^{20} = 1.5341$. Durch Abkühlen auf Trockeneis und Anreiben mit einem Glasstab wird das hellgelbe Öl kristallin. Aus Ethanol blaß-gelbliche Blättchen, Schmp. 32 °C (Lit.¹¹) 40 °C). Ein analoger Ansatz mit *tert*-Butyllithium lieferte nur Spuren an **7b**. – IR: 1638, 1611 cm^{-1} (CO). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.43$ (s, 9H); 2.28 (s, 3H); 6.82 (d, $J = 8.5$ Hz, 6-H); 7.15 (dd, $J = 8.5, 1.8$ Hz, 5-H); 7.70 (d, $J \approx 1$ Hz, 3-H); 11.24 (s breit, OH). – MS (QT = 100 °C): m/z (rel. Int. %) = 192 (17, M); 135 (100, M – C(CH₃)₃, $m^* = 95$); 107 (9, M – C(CH₃)₃, – CO, $m^* = 85$); 77 (8, C₆H₅).

C₁₂H₁₆O₂ (192.3) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 74.68 H 8.40

Amidumlagerungen

***N*-(4-Methylphenyl)benzamid** wurde aus *p*-Toluidin und Benzoylchlorid in Toluol mit 99% Ausb. erhalten. Schmp. 154 °C (Lit.⁵⁴) 161 °C), lange, farblose Nadeln aus Ethanol. – IR: 3321 (NH); 1650 cm^{-1} (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.31$ (s, 3H); 7.11 (d, $J = 8.5$ Hz, 3',5'-H); 7.30–7.60 (m, 5H); 7.84 (dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 2,6-H); 8.26 (s breit, NH).

C₁₄H₁₃NO (211.3) Ber. C 79.59 H 6.20 N 6.63 Gef. C 78.60 H 6.17 N 6.52

***N*-(2-Brom-4-methylphenyl)benzamid (11a)** wurde aus obigem Amid und Brom in Chloroform zu 89% erhalten⁵⁵). Schmp. 143 °C (147–148 °C⁵⁶), flitterartige Nadeln aus Ethanol. – IR: 3260 (NH); 1652 cm^{-1} (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.33$ (s, 3H); 7.20 (d breit, $J = 8$ Hz, 5'-H); 7.41 (s breit, 3'-H); 7.47–7.65 (m, 3H); 7.98 (dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, 2,6-H); 8.46 (d, $J = 8.6$ Hz, 6'-H; unterlagert von HN, D₂O-Austausch!).

C₁₄H₁₂BrNO (290.2) Ber. C 57.95 H 4.17 Br 27.54 N 4.83
Gef. C 57.96 H 4.26 Br 27.35 N 4.65

***N*-(2-Brom-4-methylphenyl)-*N*-methylbenzamid (12a)** wurde aus **11a** nach einem Phasentransfer-katalytischen Verfahren⁵⁷) als braunes, teils kristallines Öl erhalten. Aus Methanol 36.9 g (61%), farblose Prismen, Schmp. 70 °C. – IR: 1649 cm^{-1} (CO). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 2.26$ (s, 3H); 3.27 (s, 3H); 6.90 (s, 2H, 5',6'-H); 7.05–7.36 (m, 6H). – MS (PT = 60 °C, QT = 150 °C): m/z (rel. Int. %) = 303 (4, M); 224 (95, M – Br); 198 (4, M – COC₆H₅); 118 (8, M – Br, – COC₆H₅); 105 (100, COC₆H₅); 91 (16, C₇H₇); 77 (38, C₆H₅).

C₁₅H₁₄BrNO (304.2) Ber. C 59.23 H 4.64 Br 26.27 N 4.60
Gef. C 58.96 H 4.71 Br 26.25 N 4.37

Anionische Umlagerung von 12a zu 2-Benzoyl-*N*,4-dimethylanilin (14a)

a) Mit *n*-Butyllithium in THF bei -100 °C: 6.08 g (20 mmol) **12a** in 100 ml THF werden laut allgemeiner Umlagerungsvorschrift mit 1 Äquivalent *n*-Butyllithium bei -100 °C behandelt. Aus der kirschroten Lösung fällt nach etwa 1 h ein farbloser Niederschlag aus, der beim anschließenden Auftauen wieder in Lösung geht. Bei -45 °C liegt dann eine tief blutrote klare Lösung vor, die sich bei der Hydrolyse intensiv gelb färbt. Bei der Aufarbeitung fällt **14a** als gelbes Öl an, welches nach Zugabe von wenig Ethanol bei 0 °C kristallin wird; Ausb. 3.24 g (72%), Schmp. 63 °C,

lange gelbe Nadeln. Aus wenig Ethanol oder Petrolether 2.69 g (60%), Schmp. 65 °C, längliche, glänzend gelbe Blättchen.

b) Mit *tert*-Butyllithium in THF bei -100 °C erhält man analog 96% rohes und nach Umkristallisieren aus Petrolether 85% reines **14a**, Schmp. 65 °C (Mischprobe).

c) Mit *tert*-Butyllithium in Ether bei -75 °C erhält man bei analogem Vorgehen unter schwacher Rosafärbung sofort einen farblosen Niederschlag des offensichtlich in Ether schlechter löslichen Lithiumaryls. Beim Erwärmen wird die Lösung zwar ebenfalls blutrot, aber der Niederschlag geht nicht in Lösung, so daß bei Raumtemp. ein roter Schlamm vorliegt. Die Hydrolyse führt zu einer rötlich gelbbraunen Lösung, aus der 35% rohes Aminobenzophenon **14a** isoliert werden, Schmp. 61 °C. Aus Ethanol 22% Reinprodukt (Mischprobe), Schmp. 64.5 °C.

d) Mit *tert*-Butyllithium in Ether bei -100 °C erhält man analog 71% rohes und aus Ethanol 58% reines **14a**, Schmp. 65 °C (Mischprobe). – IR: 3375 (NH); 1640 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.15 (s, 3H); 2.92 (d, *J* = 5 Hz, 3H, s nach D₂O-Austausch); 6.55 (d, *J* = 8.5 Hz, 6-H); 7.11 (dd, *J* = 8.5, 1.8 Hz, 5-H); 7.18 (s breit, 3-H); 7.3–7.7 (m, 5H); 8.30 (s breit, D₂O-Austausch). – MS (PT = 45 °C, QT = 150 °C): *m/z* (rel. Int. %) = 225 (100, M); 224 (78, M – H); 209 (14, M – H, – CH₃); 208 (55, M – OH); 193 (9, M – OH, – CH₃); 148 (23, M – C₆H₅); 120 (7, M – COC₆H₅); 112.5 (5, M²⁺); 112 (3, M – H²⁺); 105 (12, COC₆H₅); 91 (21, C₇H₇); 77 (30, C₆H₅).

C₁₅H₁₅NO (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22 Gef. C 79.94 H 6.99 N 5.98

Ein photolytisch¹⁸⁾ aus *N*-Methyl-*N*-(4-methylphenyl)benzamid (**16a**, H statt D) mit nur 2% Ausb. erhaltenes Vergleichspräparat erwies sich als identisch mit dem Produkt der carbanionisch induzierten Umlagerung (Mischprobe, IR- und ¹H-NMR-Vergleich).

Wurde ein Ansatz analog b) 1 h bei -100 °C gehalten und dann mit D₂O hydrolysiert, so konnte man 83% **16a** isolieren, das laut ¹H-NMR und MS zu etwa 86% monodeutert war. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.26 (s, 3H); 3.37 (s, 3H); 6.9 (m, 3.1–3.2H statt 4H wie bei **16a**, H statt D); 7.15 (m, 5H). – MS: Deuterierungsgrad bei *E* = 12 eV 84.8%; bei *E* = 15 eV 87.3%; mittlerer Deuterierungsgrad 86 ± 2.5%.

N-Methyl-*N*-(4-methylphenyl)benzamid (**16a**, H statt D) wurde aus *N*-(4-Methylphenyl)benzamid und Dimethylsulfat analog Lit.⁵⁷⁾ hergestellt. Schmp. 68 °C (Lit.⁵⁸⁾ 53 °C), farblose Prismen aus Methanol. – IR: 1636 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.27 (s, 3H); 3.40 (s, 3H); 6.93 (s, 4H); 7.18 (m, 5H).

C₁₅H₁₅NO (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22 Gef. C 79.84 H 6.80 N 6.28

N-(4-Methylphenyl)pivalamid wurde aus *p*-Toluidin und Pivaloylchlorid in Toluol mit 75% Ausb. erhalten, Schmp. 118 °C (Lit.⁵⁹⁾ 120 °C), farblose Prismen aus Ethanol. – IR: 3315 (NH); 1655 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.29 (s, 9H); 2.29 (s, 3H); 7.08 (d, 3,5-H); 7.39 (d, 2,6-H); *J* = jeweils 8.5 Hz; 7.34 (s breit, NH, D₂O-Austausch).

C₁₂H₁₇NO (191.3) Ber. C 75.35 H 8.96 N 7.32 Gef. C 75.51 H 9.09 N 7.41

N-(2-Brom-4-methylphenyl)pivalamid (**11b**) wurde analog **11a** mit 69% Ausb. hergestellt, Schmp. 63 °C, farblose, lange Prismen aus Ethanol. – IR: 3323 (NH); 1660 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.31 (s, 9H); 2.29 (s, 3H); 7.08 (dd, *J* = 8.5, 1.8 Hz, 5-H); 7.29 (s, *J* = 1.8 Hz, 3-H); 7.80 (s breit, NH, D₂O-Austausch); 8.30 (d, *J* = 8.5 Hz, 6-H).

C₁₂H₁₆BrNO (270.2) Ber. C 53.35 H 5.97 Br 29.58 N 5.18

Gef. C 53.52 H 6.16 Br 29.31 N 4.92

N-(2-Brom-4-methylphenyl)acetamid wurde gemäß Lit.⁶⁰⁾ mit 89% Ausb. hergestellt, Schmp. 114 °C (Lit.⁶⁰⁾ 116–117 °C), farblose Nadeln aus Ethanol.

N-(2-Brom-4-methylphenyl)-*N*-methylacetamid wurde analog **12a** (gemäß Lit.⁵⁷⁾ mit 91% Ausb. erhalten, Schmp. 55–56°C, farblose Kristalle aus Petrolether. – IR: 1665 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.70, 2.40, 3.10 je (s, 3H); 7.15 (s, 2H, 5,6-H); 7.45 (s, 3-H).

C₁₀H₁₂BrNO (242.1) Ber. C 49.61 H 5.00 Br 33.00 N 5.79
Gef. C 49.89 H 5.26 Br 33.01 N 5.55

2-Brom-*N*,4-dimethylanilin wurde aus obigem Acetamid durch 12 h Kochen in Methanol/KOH (120 g Acetamid, 403 g KOH in 1 l Methanol) mit 60% Ausb. hergestellt. Sdp. 121–124°C/13 Torr; n_D^{20} = 1.5915. – IR: 3430 cm⁻¹ (NH). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.20 (s, 3H); 2.85 (d, J = 5 Hz, 3H); 4.05 (s breit, 1H, NH); 6.40 (d, J = 8.5 Hz, 6-H); 6.90 (dd, J = 8.5, 1.5 Hz, 5-H); 7.15 (d, J = 1.5 Hz, 3-H).

C₈H₁₀BrN (200.1) Ber. C 48.03 H 5.04 Br 39.94 N 7.00
Gef. C 47.88 H 5.13 Br 40.01 N 6.97

N-(2-Brom-4-methylphenyl)-*N*-methylpivalamid (**12b**)

a) *Phasentransfer-Methylierung*⁵⁷⁾ von **11b** lieferte ein gelbes Öl, dessen Destillation über eine Vigreuxkolonne nur zur Anreicherung des gewünschten Produktes führte. Fraktion 1: Sdp. 72–83°C/0.07 Torr, farbloses Öl (DC: 3 Substanzen), Fraktion 2: Sdp. 84–90°C/0.07 Torr, farbloses Öl (DC: 2 Substanzen). Bei Zugabe einiger Impfkristalle zu Fraktion 2 kristallisierten bei 0°C nach 2 Tagen 7.4 g (13%) **12b** aus. Schmp. 47°C, farblose Nadeln aus Methanol.

b) Durch Erhitzen von 20 g (0.10 mol) 2-Brom-*N*,4-dimethylanilin und 0.10 mol Pivaloylchlorid in Toluol erhält man ein braunes Öl, welches über eine Vigreuxkolonne destilliert wird. Fraktion 1: Sdp. 52–85°C/0.05 Torr, rotes Öl (Vorlauf), Fraktion 2: Sdp. 86–90°C/0.05 Torr, gelbes Öl (DC: noch unrein). Nach Säulenchromatographie (Kieselgel/Methylenchlorid) wird erneut destilliert. Sdp. 90°C/0.07 Torr, schwach gelbliches Öl, n_D^{23} = 1.5425. Durch Tiefkühlung und Anreiben erhält man einen farblosen Feststoff, der aus wenig Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 17.73 g (62%), Schmp. 47°C. – IR: 1644 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.00 (s, 9H); 2.38 (s, 3H); 3.04 (s, 3H); 7.12 (s breit, 2H, 5,6-H); 7.42 (s breit, 3-H).

C₁₃H₁₈BrNO (284.2) Ber. C 54.94 H 6.38 Br 28.12 N 4.93
Gef. C 54.76 H 6.65 Br 27.90 N 4.87

Anionische Umlagerung von **12b** zu *N*,4-Dimethyl-2-pivaloylanilin (**14b**)

a) Mit *tert*-Butyllithium in Ether bei –100°C analog der allgemeinen Umlagerungsvorschrift erhält man aus 2.84 g (10 mmol) **12b** in 50 ml Ether bei –100°C und 1 Äquivalent *t*-BuLi eine orangefarbene Lösung, die beim Auftauen allmählich weinrot wird. Die Hydrolyse führt zu einer gelben Lösung, aus der durch die übliche Aufarbeitung 1.59 g (78%) **14b** gewonnen werden. Aus Ethanol 1.19 g (58%) farblose Kristalle, Schmp. 52°C.

b) Mit *tert*-Butyllithium (1 Äquivalent) in THF bei –100°C erhält man bei gleichem Reaktionsverlauf 1.354 g (66%) rohes und aus Ethanol 0.972 (48%) reines **14b** vom Schmp. 52°C.

c) Mit 1.5 Äquivalenten *tert*-Butyllithium in THF bei –100°C erhält man bei gleichem Reaktionsverlauf 2.04 g (99%) rohes und aus Ethanol 1.655 g (81%) reines **14b**, Schmp. 52°C. – IR: 3370 (NH); 1637 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.36 (s, 9H); 2.25 (s, 3H); 2.84 (s breit, 3H); 6.52 (d, J = 8.5 Hz, 6-H); 7.03 (dd, J = 8.5, 2 Hz, 5-H); 7.55 (s breit, 3-H); 7.80 (s sehr breit, NH, D₂O-Austausch). – MS (PT = 20°C, QT = 80°C): m/z (rel. Int. %) = 205 (26, M); 148 (100, M – C(CH₃)₃); 130 (4, M – C(CH₃)₃), – H₂O, m^* = 114; 120 (11, M – C(CH₃)₃, – CO, m^* = 97.5); 91 (11, C₇H₇).

C₁₃H₁₉NO (205.15) Ber. C 76.06 H 9.33 N 6.82 Gef. C 76.04 H 9.54 N 6.63

N-(9-Phenanthryl)benzamid: Aus 6.25 g (32.3 mmol) 9-Phenanthrenamin und 4.55 g (32.3 mmol) Benzoylchlorid in Toluol erhält man ein Produktgemisch, das mit Methylenchlorid ausgekocht wird; der unlösliche Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. 4.16 g (43%), Schmp. 194–195°C, farblose Nadeln. – IR: 3269 (NH); 1648 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.50–7.80 (m, 7H); 7.90–8.25 (m, 5H); 8.80–9.00 (m, 2H, 4',5'-H); 10.00 (s, 1H, NH, D₂O-Austausch).

C₂₁H₁₅NO (297.4) Ber. C 84.82 H 5.09 N 4.71 Gef. C 84.44 H 5.21 N 4.30

N-(10-Brom-9-phenanthryl)benzamid: Aus 4.05 g (13.6 mmol) *N*-(9-Phenanthryl)benzamid erhält man mit Brom in Chloroform ein Rohprodukt, das man in Aceton löst. Man versetzt solange mit Tetrachlormethan, bis sich die Lösung trübt, erhitzt dann zum Sieden und bringt mit Aceton den Niederschlag gerade wieder in Lösung; sodann läßt man langsam abkühlen, wobei sich farblose Kristalle abscheiden. Ausb. 4.57 g (89%), Schmp. 238°C. – IR: 3289 (NH); 1659 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.50–7.90 (m, 7H); 7.95–8.25 (m, 3H); 8.40 (m, 1H); 8.90 (m, 2H, 4',5'-H); 10.71 (s, 1H, NH).

C₂₁H₁₄BrNO (376.3) Ber. C 67.04 H 3.75 Br 21.24 N 3.72

Gef. C 67.05 H 3.83 Br 21.07 N 3.51

N-(10-Brom-9-phenanthryl)-*N*-methylbenzamid (17a) wurde mit 67% Ausb. gemäß Lit.⁵⁷⁾ erhalten, Schmp. 163–164°C, farblose Kristallplatten aus Aceton. – IR: 1650 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.47 (s, 3H); 6.75–7.10 (m, 3H); 7.20–7.40 (m, 2H); 7.50–7.80 (m, 4H); 8.00–8.35 (m, 2H); 8.40–8.80 (m, 2H). – MS (PT = 130°C, QT = 140°C): *m/z* (rel. Int. %) = 389 (2, M); 310 (100, M – Br); 243 (7, M – C₆H₅COCNCH₃); 190 (10, M – Br, – CH₃, – COC₆H₅); 176 (9, M – Br, – C₆H₅CONCH₃); 164 (6, M – Br, – C₆H₅COCNCH₃); 105 (42, C₆H₅CO); 77 (42, C₆H₅).

C₂₂H₁₆BrNO (390.3) Ber. C 67.71 H 4.13 Br 20.47 N 3.59

Gef. C 67.09 H 4.27 Br 21.86 N 2.31

Anionische Umlagerung von 17a zu 10-(Methylamino)-9-phenanthrophenon (18b): Gemäß der allgemeinen Umlagerungsvorschrift entsteht bei der Umsetzung von 1.95 g (5.0 mmol) 17a in 50 ml THF bei –100°C mit 1 Äquivalent *tert*-Butyllithium eine gelbbraune Lösung, die sich unter Farbwechsel über orangegelb nach intensiv gelb trübt und nach etwa 1 1/4 h eine farblose Fällung erkennen läßt. Beim Auftauen geht die Fällung unter allmählicher Rötung bis –70°C in Lösung. Bei Raumtemp. liegt eine rote, gelb ablaufende Lösung vor, die bei der Hydrolyse gelborange wird. Bei der üblichen Aufarbeitung erhält man 1.139 g (73%) eines schnell kristallisierenden Öls. Aus Ethanol 1.06 g (68%), intensiv gelbe Nadeln in kugeligen Aggregaten, Schmp. 105.5–106°C. – IR: 3472 (NH); 1667 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃, Zuordnung war nur teilweise möglich⁶¹⁾): δ = 2.86 (s, 3H); 4.05 (s breit, NH); 7.35–7.51 (m, 5H); 7.57 (t, *J* = 7.35 Hz, 1H, 4'-H); 7.67 (td, *J* = 7.7, 7.35, 1.5 Hz, 1H); 7.74 (td, *J* = 8.1, 7.35, 1.5 Hz, 1H); 7.90 (dd, *J* = 7.35, 1.5 Hz, 2H, 2',6'-H); 8.22 (d breit, *J* = 8.1 Hz, 1H, 4-H); 8.64 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, 1-H); 8.75 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, 5-H). – MS (PT = 99°C, QT = 174°C): *m/z* (rel. Int. %) = 311 (94, M); 310 (13, M – H); 294 (100, M – OH); 234 (43, M – C₆H₅); 206 (9.5, M – COC₆H₅); 204 (14, M – C₆H₅, – HNCH₃); 191 (11, M – COC₆H₅, – CH₃); 190 (11.5, M – COC₆H₅, – CH₃, – H); 179 (14.5, M – COC₆H₅, – HCN); 178 (13, M – COC₆H₅, – HCN, – H); 177 (9, M – COC₆H₅, – NCH₃); 176 (14, M – COC₆H₅, – NHCH₃); 163 (10, M – COC₆H₅, – CH₃, – HCN, – H); 105 (9.5, C₆H₅CO); 77 (15.5, C₆H₅).

C₂₂H₁₇NO (311.4) Ber. C 84.86 H 5.50 N 4.50 Gef. C 84.61 H 5.44 N 4.25

N,N-Bis(4-methylphenyl)benzamid (24)⁶²⁾ wurde aus Di-*p*-tolylamin und Benzoylchlorid in Pyridin mit 79% Ausb. hergestellt, Schmp. 123–124°C, farblose Prismen aus Ethanol. – IR: 1660 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.29 (s, 6H); 6.95 (s, 8H); 7.05–7.50 (m, 5H).

C₂₁H₁₉NO (301.4) Ber. C 83.69 H 6.35 N 4.65 Gef. C 83.39 H 6.63 N 4.41

Umsetzung von 24 mit Butyllithium: Werden 3.014 g (10 mmol) **24** in 100 ml THF bei -100°C wie üblich mit 1 Äquivalent *tert*-Butyllithium umgesetzt, so entsteht zunächst eine gelbe Lösung, die nach 1 h braun, beim Auftauen gelborange und bei der Hydrolyse schwach gelb wird. Ein DC zeigt mehrere farblose und eine gelbe Substanz. Mit Salzsäure lassen sich aber nur 0.703 g (36%) Di-*p*-tolylamin (Schmp. $77-78^{\circ}\text{C}$) abtrennen. Mit Hydrogencarbonatlösung lassen sich 0.486 g (40%) Benzoesäure abtrennen (Schmp. $118-120^{\circ}\text{C}$, Mischprobe). Der Rückstand der organischen Phase wird in wenig Ethanol gelöst und die Lösung auf -20°C abgekühlt, wobei 0.654 g (22%) Edukt auskristallisieren (Schmp. 122.5°C , Mischprobe, NMR-Vergleich). Das restliche Öl wird nach Trocknen einige Tage an der Luft stehengelassen, wobei sich farblose Kristalle abscheiden, die dreimal aus Ethanol umkristallisiert werden: 0.46 g (13%) *4-tert-Butyl-N,N-bis(4-methylphenyl)benzamid (26)*, Schmp. 164°C (Mischprobe, Spektrenvergleich). – IR: 1663 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.24$ (s, 9H); 2.29 (s, 6H); 7.03 (s, 8H); 7.20 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, 3,5-H); 7.43 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, 2,6-H).

$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{NO}$ (357.5) Ber. C 83.98 H 7.61 N 3.93 Gef. C 84.04 H 7.60 N 4.06

Ein identisches Vergleichspräparat wurde aus 3.55 g (18 mmol) Di-*p*-tolylamin und 3.55 g (18 mmol) *4-tert*-Butylbenzoylchlorid in Toluol hergestellt: Ausb. 6.07 g (94%), Schmp. 169°C , farblose Nadeln aus Ethanol.

N-Methyl-N-phenylpivalamid (29) wurde aus 5.36 g (50 mmol) *N*-Methylanilin und 6.03 g (50 mmol) Pivaloylchlorid in Toluol hergestellt. Nach Reinigung mit Aktivkohle erhält man aus Ethanol lange, farblose Prismen; Ausb. 5.7 g (60%), Schmp. 79°C (Lit.⁶³ 82°C). – IR: 1630 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.04$ (s, 9H); 3.20 (s, 3H); 7.1–7.5 (m, 5H).

Umsetzung von 29 mit Butyllithium: Werden 1.91 g (10 mmol) **29** in 50 ml THF bei -100°C in der üblichen Weise mit 1 Äquivalent *t*-BuLi umgesetzt, so entsteht eine gelbe Lösung, die nach 2 h trüb, bei -80°C hellbraun und bei der Hydrolyse wieder gelb wird. Das DC zeigt 1 Hauptprodukt und mehrere Nebenprodukte. Mit Salzsäure lassen sich 1.21 g (63%) *1-Anilino-3,3-dimethyl-2-butanon (32b)* abtrennen; Schmp. 70°C (Lit.²⁵ $72-73^{\circ}\text{C}$), Nadeln aus Ethanol. – IR: 3404 (NH); 1707 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.23$ (s, 9H); 4.08 (s, 2H); 4.65 (s breit, NH); 6.59 (dd, $J \approx 8.5$, 1 Hz, 2,6-H); 6.68 (tt, $J = 8.0$, ≈ 1 Hz, 4-H); 7.16 (t, $J_{1,2} \approx 8.5$ Hz, 3,5-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$ (191.3) Ber. C 75.35 H 8.96 N 7.32 Gef. C 75.19 H 8.98 N 7.22

Durch säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel/Methylenchlorid) der nicht extrahierbaren Anteile des Ansatzes erhält man 0.12 g (4%) *N-(3,3-Dimethyl-2-oxobutyl)-N-phenylpivalamid (31)*, Schmp. 90°C , farblose Nadeln aus Ethanol. – IR: 1717 (CO-Keton); 1636 cm^{-1} (CO-Amid). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.02$ (s, 9H); 1.13 (s, 9H); 4.36 (s, 2H); 7.15 (s, 5H). – MS (PT = Raumtemp., QT = 200°C): m/z (rel. Int. %) = 275 (0.4, M); 218 (10.3, M – C_4H_9); 190 (25.1, M – $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}$); 106 (35.9, M – C_4H_9 , – C_4H_8 , – 2 CO); 105 (5, M – 2 $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}$); 104 (4.7, M – C_4H_9 , – C_4H_{10} , – 2 CO); 85 (44.5, $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}$); 77 (6.5, C_6H_5); 57 (100, C_4H_9).

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ (275.4) Ber. C 74.14 H 9.15 N 5.09 Gef. C 74.01 H 9.27 N 4.87

N,N-Bis(4-methylphenyl)pivalamid (33) wurde analog **24** aus 19.7 g (0.10 mol) Di-*p*-tolylamin und 18.1 g (0.15 mol) Pivaloylchlorid in Pyridin hergestellt. Ausb. 15.95 g (57%), Schmp. 97°C , farblose, feine Blättchen aus Ethanol. – IR: 1639 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.12$ (s, 9H); 2.28 (s, 6H); 7.10 (s, 8H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}$ (281.4) Ber. C 81.10 H 8.24 N 4.98 Gef. C 81.26 H 8.50 N 4.95

Umlagerung von 33 zu 2,2,4,4-Tetramethyl-3-[2-(4-methylphenylamino)-5-methylphenyl]-3-pentanol (35b)

a) **Mit 1 Äquivalent *tert*-Butyllithium:** Aus 2.814 g (10 mmol) **33** in 50 ml THF bei -100°C erhält man wie üblich mit 1 Äquivalent *t*-BuLi eine trübe rotbraune Lösung, die nach 2 h bei

– 100 °C und etwa 10 h bei – 78 °C sowie beim Auftauen auf Raumtemp. kaum farbliche Veränderungen zeigt. Bei der Hydrolyse entsteht eine blaßgelbliche Lösung, deren DC nur ein Produkt und unumgesetztes Edukt erkennen läßt. Das Produkt läßt sich mit halbkonz. Salzsäure extrahieren: 1.66 g (49%) rohes **35b**. Aus Ethanol/Petrolether (1 : 1) 1.47 g (43%) reines **35b**, Schmp. 143 °C, farblose Nadeln, werden am Licht langsam gelb. Nach der Salzsäureextraktion lassen sich aus der Etherphase 1.395 g (50%) unumgesetztes Edukt zurückgewinnen.

b) *Mit 2 Äquivalenten tert-Butyllithium*: 1.407 g (5.0 mmol) **33** werden wie oben mit 2 Äquivalenten *t*-BuLi umgesetzt. Bei gleichem Reaktionsverlauf ist mit DC kein Edukt mehr nachweisbar und außer dem Produkt **35b** nur ein starker brauner Fußfleck erkennbar. Man isoliert 1.323 g (78%) rohes **35b**. Aus Ethanol/Petrolether (1 : 1) 1.02 g (60%) reines **35b**, Schmp. 143 °C. – IR: 3286 (NH); 3094 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): δ = 1.15 (s, 18H); 2.20 (s, 3H); 2.32 (s, 3H); 6.72 (d, J = 8.5 Hz, 2',6'-H); 6.95 (d, J = 8.5 Hz, 3',5'-H); 6.96 (m, 3H, 3,4-H + HN); 7.49 (d, J = 1.2 Hz, 6-H); 7.77 (s, OH, D_2O -Austausch). – MS (PT = Raumtemp., QT = 210 °C): m/z (rel. Int. %) = 339 (8.9, M); 282 (100, M – C_4H_9); 264 (31, M – C_4H_9 , – H_2O); 249 (13.4, M – C_4H_9 , – H_2O , – CH_3); 226 (15.6, M – C_4H_9 , – C_4H_8); 225 (13.4, M – $2\text{C}_4\text{H}_9$); 224 (28.5, M – $2\text{C}_4\text{H}_9$, – H); 210 (12.2, M – $2\text{C}_4\text{H}_9$, – CH_3); 197 (26.6, $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{NH}$); 57 (15.2, C_4H_9).

$\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{NO}$ (339.5) Ber. C 81.36 H 9.80 N 4.13 Gef. C 81.21 H 9.79 N 4.01

Amidin-Umlagerung

4-Methyl-N-(4-methylphenyl)benzamid wurde aus *p*-Toluidin und *p*-Toluoylchlorid in Toluol mit 95% Ausb. gewonnen, Schmp. 158 °C (Lit. ⁶⁴) 160 °C), farblose Kristalle aus Ethanol. – IR: 3358 (NH); 1648 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.30 (s, 3H); 2.35 (s, 3H); 7.07 (d, J = 8.4 Hz, 3',5'-H); 7.17 (d, J = 8.4 Hz, 3,5-H); 7.50 (d, J = 8.4 Hz, 2',6'-H); 7.70 (d, J = 8.4 Hz, 2,6-H); 8.08 (s breit, NH, D_2O -Austausch).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$ (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22 Gef. C 79.77 H 6.77 N 6.02

4-Methyl-N-(4-methylphenyl)benzimidoylchlorid (37) erhält man analog Lit. ⁶⁵) aus obigem Amid und Phosphorpentachlorid mit 89% Ausbeute. Sdp. 149 – 155 °C/0.6 Torr, hellgelber Feststoff, Schmp. 47 – 48 °C. Aus Petrolether hellgelbe Blättchen mit Schmp. 55 – 56 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 2.32 (s, 3H); 2.38 (s, 3H); 6.84 (d, J = 8.7 Hz, 2',6'-H); 7.08 (d, J = 8.7 Hz, 3',5'-H); 7.18 (d, J = 8.7 Hz, 3,5-H); 8.00 (d, J = 8.7 Hz, 2,6-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ClN}$ (243.7) Ber. C 73.92 H 5.79 Cl 14.54 N 5.75

Gef. C 74.07 H 5.98 Cl 14.25 N 5.46

*N*¹-(2-Brom-4-methylphenyl)-*N*¹,4-dimethyl-*N*²-(4-methylphenyl)benzamidin (**39a**): Man tropft zu 19.2 g (96 mmol) 2-Brom-*N*,4-dimethylanilin in 100 ml Ether bei 0 °C 1 Äquivalent *n*-Butyllithium und nach 1/2 h 23.4 g (96 mmol) **37** in 50 ml Ether. Aus der hierbei entstehenden schwach rosafarbenen Lösung fällt nach 5 min ein farbloser Niederschlag aus. Man läßt ca. 12 h bei Raumtemp. rühren, ersetzt dann den Ether durch Methylenchlorid, filtriert vom darin unlöslichen Lithiumchlorid ab und destilliert das Lösungsmittel ab. Das verbleibende gelbe, zähe Öl wird mit wenig Tetrachlormethan versetzt und mehrere Tage bei 0 °C aufbewahrt. Die sehr langsam wachsenden gelben Kristalle enthalten laut Analyse etwa 50% Tetrachlormethan; ebenso wird beim Umkristallisieren aus Toluol das Lösungsmittel mit eingeschlossen und kann auch in der Trockenpistole nicht entfernt werden. Schmp. 137 – 139 °C (aus Tetrachlormethan), 153 – 154 °C (aus Toluol). Lösungsmittelfreie Kristalle lassen sich gewinnen, indem man in wenig Methylenchlorid löst, hochsiedenden Petrolether zugibt, in der Kälte das Methylenchlorid vorsichtig im Rotationsverdampfer entfernt und unter Zugabe einiger Keimkristalle anschließend noch einige h bei Raumtemp. rührt, wobei allmählich hellgelbe Kristalle ausfallen. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Prozedur ist der Schmp. konstant. Ausb. 13.17 g (34%), Schmp. 90 °C.

– IR: 1610, 1598 cm^{-1} (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.10$ (s, 3H); 2.17 (s, 6H); 3.36 (s, 3H); 6.50 (d, $J = 8.5$ Hz, 2'', 6''-H); 6.7–7.1 (m, 8H); 7.28 (s, 3'-H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{BrN}_2$ (407.4) Ber. C 67.81 H 5.69 Br 19.62 N 6.88
Gef. C 67.82 H 5.95 Br 19.65 N 6.91

Anionische Umlagerung von 39a zu N,4-Dimethyl-2-[(4-methylphenyl)(4-methylphenylimino)-methyl]anilin (41b): 4.074 g (10 mmol) **39a** in 50 ml THF werden bei -78°C mit 1 Äquivalent *tert*-Butyllithium analog der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Es entsteht eine hellolivgrüne Lösung, die ihre Farbe über gelbbraun nach orangegelb verändert und langsam trübe wird. Beim Auftauen entsteht bis etwa -55°C ein dicker, farbloser Brei, der sich bei weiterem Auftauen ab -40°C unter Auflösung von roten beginnt, bis bei -20°C eine tiefblutrote klare Lösung vorliegt. Hydrolyse führt zu einer gelben Lösung, die nach Zugabe von Ether von der wäßrigen Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit wird. Das verbleibende, zähe, gelbe Öl kann zur Reinigung destilliert oder umkristallisiert werden; die Ausbeuten sind in beiden Fällen gleich. Alle Arbeiten müssen unter Stickstoff ausgeführt werden. Ausb. 3.15 g (96%), Sdp. $175-180^\circ\text{C}/0.07$ Torr, gelbes Öl, erstarrt glasartig, Schmp. $45-47^\circ\text{C}$ (DC- und analysenrein; auf DC schnelle Zers.). Aus Petrolether hellgelbe Kristalle, Schmp. 107°C . – IR: 3406 (NH); 1623 cm^{-1} (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.09$ (s, ≈ 2.5 H) + 2.16 (s, ≈ 0.5 H); 2.21 (s, 3H); 2.30 (s, ≈ 2.5 H) + 2.39 (s, ≈ 0.5 H); 2.56 (s, ≈ 0.5 H) + 2.95 (d, $J = 4.4$ Hz, ≈ 2.5 H); D_2O -Austausch bringt die Kopplung des Signals bei $\delta = 2.95$ zum Verschwinden und verschärft das Signal bei 2.56. Aus den Methylsignalintensitäten ergibt sich das *E/Z*-Verhältnis zu $\approx 5:1$. Wegen partieller Signalüberlagerungen können im Aromatenbereich nur die Signale des überwiegenden *E*-Isomeren zugeordnet werden. 6.56 (d, $J = 8.1$ Hz, 2'', 6''-H); 6.68 (d, $J = 8.1$ Hz, 6-H); 6.82 (d, $J = 1.5$ Hz, 3-H); 6.91 (d, $J = 8.1$ Hz, 3'', 5''-H); 6.96 (d, $J = 8.1$ Hz, 3', 5'-H); 7.04 (d, $J = 8.1$ Hz, 2', 6'-H); 7.12 (dd, $J_{1,2} = 8.1, 1.5$ Hz, 5-H); 9.25 (d breit, $J = 4.5$ Hz, NH). – MS (PT = Raumtemp., QT = 200°C): m/z (rel. Int. %) = 328 (18.7, M); 327 (13.3, M – H); 222 (100, M – $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}$); 221 (22.1, M – $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2$); 207 (13.1, M – $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}$, – CH_3); 91 (12.1, C_7H_7).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (328.5) Ber. C 84.11 H 7.36 N 8.53 Gef. C 83.86 H 7.48 N 8.69

Hydrolyse von 41b: Man löst 3.15 g (9.6 mmol) **41b** in 100 ml Ether, schüttelt mit 15proz. Salzsäure mehrfach aus und trennt die Phasen. Die dunkelrote Salzsäurephase wird mit Chloroform extrahiert, wobei das rote Produkt übergeht. Der verbleibende Salzsäureextrakt wird mit Hydrogencarbonat neutralisiert und das sich ausscheidende braune Öl ausgeethert. Trocknen über Natriumsulfat, Eindampfen im Rotationsverdampfer und Umkristallisieren aus Cyclohexan liefern 0.756 g (74%) farblose Blättchen von *p*-Toluidin, Schmp. 42.5°C (Mischprobe). Der Rückstand des Chloroformextrakts, ein braungelbes kristallisierendes Öl, wird aus Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält 1.44 g (63%) intensiv gelbe Nadeln von *N,4*-Dimethyl-2-(4-methylbenzoyl)-anilin (**40**), Schmp. 97°C . – IR: 3380 (NH); 1643 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.17$ (s, 3H); 2.43 (s, 3H); 2.93 (d, $J = 4.4$ Hz, wird s bei D_2O -Zugabe, 3H); 6.68 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, 6-H); 7.22–7.27 (m, 4H); 7.52 (d, $J = 8.1$ Hz, 2', 6'-H); 8.26 (s breit, NH). – MS (PT = Raumtemp., QT = 180°C): m/z (rel. Int. %) = 239 (100, M); 238 (76, M – H); 224 (24.5, M – CH_3); 222 (49, M – OH); 207 (7.1, M – CH_3 , – OH); 148 (13, M – C_7H_7); 119 (7.6, M – $\text{C}_7\text{H}_7\text{NCH}_3$); 91 (18, C_7H_7).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$ (239.3) Ber. C 80.30 H 7.16 N 5.85 Gef. C 80.54 H 7.42 N 5.86

Versuch zur Enamin-Umlagerung

Diphenylacetaldehyd wurde nach drei Methoden hergestellt:

1. Durch Pinakolon-Umlagerung⁶⁶⁾ von *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol⁶⁷⁾ mit 42% Ausbeute.

2. Durch Umsetzung von Ethoxyessigsäure-ethylester⁶⁸⁾ mit Phenylmagnesiumbromid und nachfolgende Pinakolon-Umlagerung gemäß Lit.⁶⁹⁾ mit 75% Ausbeute.

3. Durch Pinakolon-Umlagerung von 1,1-Diphenyl-1,2-ethandiol⁷⁰⁾ mit 73% Ausbeute.

Sdp. 105–110°C/0.05 Torr (Lit.⁶⁶⁾ 116–117°C/1.5 Torr); $n_D^{20} = 1.5892$. – IR: 2809, 2724 (CO–H); 1730 cm^{-1} (CO). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 4.72$ (d, $J = 2.8$ Hz, 1H); 7.0–7.4 (m, 10H); 9.81 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H).

2-Brom-N-(2,2-diphenylvinyl)-N,4-dimethylanilin (42): Man erhitzt 19.4 g (0.10 mol) Diphenylacetaldehyd, 21 g (0.105 mol) 2-Brom-N,4-dimethylanilin und 0.020 g *p*-Toluolsulfonsäure in 50 ml Toluol am Wasserabscheider. Wenn kein Wasser mehr übergeht (ca. 2 h), läßt man erkalten, schüttelt zweimal mit Wasser aus, trocknet über Natriumsulfat und dampft im Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wird über eine Vigreuxkolonne destilliert. Fraktion 1: Sdp. 65–165°C, gelbes Öl, zum größten Teil Start-Amin, Fraktion 2: Sdp. 165–205°C/0.07 Torr, braunes Öl (DC: unrein). Redestillation von Fraktion 2: Sdp. 200–205°C/0.05 Torr, braunes Öl (DC: unrein). Zugabe von wenig Petrolether und Aufbewahrung bei –20°C führen nach 10 Tagen zur Auskristallisation von 2.22 g (6%) farbloser, feiner, langer Nadeln, Schmp. 50–51°C. **42** ist sehr luftempfindlich und zersetzt sich bei Raumtemp. innerhalb weniger h vollständig zu braunem Harz; bei 0°C über Stickstoff aufbewahrt, ist es etwa 3–4 Wochen haltbar. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 2.20$ (s, 3H); 2.95 (s, 3H); 6.38 (s, 1H); 6.75 (dd, $J = 8.4$, < 2 Hz, 5-H); 6.9–7.3 (m, 1H).

C₂₂H₂₀BrN (378.3) Ber. C 69.85 H 5.33 Br 21.12 N 3.70

Gef. C 69.92 H 5.56 Br 20.98 N 3.56

Umsetzung von **42** mit *tert*-Butyllithium

a) *In THF*: 1.365 g (3.6 mmol) **42** in 50 ml THF werden bei –100°C wie üblich mit 1 Äquivalent *t*-BuLi umgesetzt. Läßt man die hellgelbe Lösung nach 2 h auftauen, so tritt ab 0°C eine Farbänderung nach rotviolett ein. Hydrolyse führt wieder zu einer schwach gelben Lösung, deren DC außer einem Hauptprodukt noch etwas braunen Fußfleck zeigt. Nach Trocknen und Entfernen des THF gibt man wenig Petrolether zu, kühlt auf –20°C ab und erhält durch Ankratzen 0.99 g (92%) farblose Kristalle von *N*-(2,2-Diphenylvinyl)-*N*,4-dimethylanilin (**45**), Schmp. 82°C. Aus Petrolether 0.915 g (85%) reines **45**, Schmp. 90°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.27$ (s, 3H); 2.79 (s, 3H); 6.63 (s, 1H); 6.79 (d, $J = 8.5$ Hz, 2,6-H); 7.05 (d, $J = 8.5$ Hz, 3,5-H); 7.23 (s, 5H); 7.26 (s, 5H).

C₂₂H₂₁N (299.4) Ber. C 88.25 H 7.07 N 4.68 Gef. C 88.47 H 7.22 N 4.42

b) *In Ether*: 1.514 g (4.0 mmol) **42** in 50 ml Ether werden bei –78°C analog a) umgesetzt. Die hellgelbe Lösung wird nach dem Auftauen noch 3 h unter Rückfluß erhitzt, wobei eine orangerote Lösung entsteht. Hydrolyse führt zu einer gelben Lösung, deren DC außer dem debromierten Edukt (**45**) und vermehrtem Anteil an braunem Fußfleck noch ein geringes Nebenprodukt zeigt. Nach Chromatographie über eine Säule (Kieselgel/Methylenchlorid): Fraktion 1: 0.91 g (85%) rohes **45**, aus Petrolether 0.773 g (72%), Schmp. 90°C (Mischprobe); Fraktion 2: 0.05 g (7%) bräunliches Öl von Benzophenon! (Spektrervergleiche).

Benzoyl- versus Benzolsulfonyl-Wanderung

N-(2-Brom-4-methylphenyl)-4-methylbenzolsulfonamid wurde analog Lit.⁷¹⁾ mit 61% Ausb. aus 2-Brom-4-methylbenzolamin und *p*-Tosylchlorid in Pyridin hergestellt, Schmp. 115°C (Lit.⁷²⁾ 118°C), farblose Prismen aus Ethanol. – IR: 3260 (NH); 1339, 1170 cm^{-1} (SO₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.23$ (s, 3H); 2.35 (s, 3H); 6.80 (s, 1H, NH); 7.01 (dd, $J = 8.4$, 2.0 Hz, 5'-H); 7.2 (m, 3H); 7.49 (d, $J = 8$ Hz, 6'-H); 7.57 (d, $J = 8$ Hz, 2,6-H).

C₁₄H₁₄BrNO₂S (340.25) Ber. C 49.42 H 4.15 Br 23.49 N 4.12 S 9.42

Gef. C 49.30 H 4.41 Br 23.56 N 3.97 S 9.47

N-(2-Brom-4-methylphenyl)-4-methyl-*N*-(4-methylphenylsulfonyl)benzamid (**47a**) wurde analog Lit.⁷³) aus 10.2 g (30 mmol) *N*-(2-Brom-4-methylphenyl)-4-methylbenzolsulfonamid und 7.0 g (45 mmol) *p*-Toluoylchlorid hergestellt. Ausb. 13.4 g (97%), Schmp. 201 °C, farblose Nadeln aus Aceton. – IR: 1697 (CO); 1371, 1174 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.22 (s, 3H); 2.28 (s, 3H); 2.44 (s, 3H); 6.90 (d, J = 8.5 Hz, 2H, 3'',5''-H?); 7.05 (dd, J = 8.0, 1.8 Hz, 5'-H); 7.15–7.45 (m, 6H); 7.95 (d, J = 8.5 Hz, 2,6-H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{BrNO}_3\text{S}$ (458.4) Ber. C 57.65 H 4.40 Br 17.43 N 3.05 S 7.00
Gef. C 57.50 H 4.57 Br 17.28 N 2.88 S 6.83

Umsetzung von **47a** mit Butyllithium

a) Mit einem Äquivalent *tert*-Butyllithium: Aus 4.58 g (10 mmol) **47a** in 200 ml THF bei –100 °C und 1 Äquivalent *t*-BuLi erhielt man lediglich 1.98 g (43%) Edukt, Schmp. 201 °C (Mischprobe), 0.448 g (33%) *p*-Toluylsäure, Schmp. 176 °C (Mischprobe), und 0.67 g (20%) *N*-(2-Brom-4-methylphenyl)-4-methylbenzolsulfonamid, Schmp. 115 °C (Mischprobe).

b) Mit Überschuß an Lithiumperchlorat und 1 Äquivalent *tert*-Butyllithium: 2.29 g (5.0 mmol) **47a** und 2.7 g (25 mmol) Lithiumperchlorat in 150 ml THF bei –100 °C und 1 Äquivalent *t*-BuLi werden analog der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Die entstehende tiefblaue Lösung verfärbt sich nach 1/2 h nach gelb. Beim Auftauen und Hydrolysieren tritt keine Farbänderung mehr ein. Nach Abziehen des THF und Zugabe von Ether fallen 0.35 g (15%) unumgesetztes Edukt aus. Extraktion mit Hydrogencarbonat liefert 0.151 g (22%) *p*-Toluylsäure. Der Rest des Ansatzes wird säulenchromatographiert (Kieselgel/Methylenchlorid): Fraktion 1: 0.415 g (24%) *N*-(2-Brom-4-methylphenyl)-4-methylbenzolsulfonamid, Schmp. 112–113 °C (Mischprobe); Fraktion 2: 1.037 g (55%) 4-Methyl-*N*-(4-methyl-2-(4-methylbenzoyl)phenyl)benzolsulfonamid (**48b**), Schmp. 112 °C, farblose Kristalle aus Ethanol. – IR: 3195 (NH); 1636 (CO); 1310, 1167 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.18 (s, 3H); 2.26 (s, 3H); 2.43 (s, 3H); 6.97 (d, J = 8.1 Hz, 3'',5''-H); 7.12 (d, J = 1.5 Hz, 3'-H); 7.18 (d, J = 8.1 Hz, 3,5-H); 7.24 (d, J = 8.1 Hz, 2,6-H); 7.32 (dd, J = 8.9, 1.5 Hz, 5'-H); 7.48 (d, J = 8.8 Hz, 2'',6''-H); 7.68 (d, J = 8.1 Hz, 6'-H); 9.57 (s, NH, D_2O -Austausch). – MS: m/z (rel. Int. %) = 379 (58.8, M); 224 (100, M – SO_2 , – C_7H_7); 223 (15.5, M – SO_2 , – C_7H_7 , – H); 91 (10.8, C_7H_7).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}$ (379.48) Ber. C 69.63 H 5.58 N 3.69 S 8.45
Gef. C 69.52 H 5.73 N 3.41 S 8.35

c) Mit Lithiumperchlorat und 1.3 Äquivalenten *tert*-Butyllithium: Bei der analogen Umsetzung von 4.584 g (10 mmol) **47a** und 5.4 g (50 mmol) Lithiumperchlorat in 200 ml THF bei –100 °C mit 1.3 Äquivalenten *t*-BuLi erhält man 0.621 g (14%) Edukt und 0.233 g (17%) *p*-Toluylsäure. Der Rest wird säulenchromatographiert wie unter b): Fraktion 1: 0.643 g (19%) *N*-(2-Brom-4-methylphenyl)-4-methylbenzolsulfonamid; Fraktion 2: 1.788 g (47%) **48b**; Fraktion 3: 0.47 g (11%) *N*-[2-[1-Hydroxy-2,2-dimethyl-1-(4-methylphenyl)propyl]-4-methylphenyl]-4-methylbenzolsulfonamid (**49b**), Schmp. 159.5 °C, farblose Kristalle aus Ethanol. – IR: 3568 (OH); 3233 (NH); 1324, 1158 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.17 (s, 9H); 2.21 (s, 3H); 2.35 (s, 6H); 2.62 (s, OH); 6.93 (dd, J = 8.3, 1.2 Hz, 5'-H); 6.99 (d, J = 8.1 Hz, 3'',5''-H); 7.05 (d, J = 8.5 Hz, 2'',6''-H); 7.06 (d, J = 8.1 Hz, 3,5-H); 7.17 (d, J = 1.5 Hz, 3'-H); 7.24 (d, J = 8.5 Hz, 2,6-H); 7.45 (d, J = 8.1 Hz, 6'-H); 9.10 (s, NH). – MS (PT = Raumtemp., QT = 200 °C): m/z (rel. Int. %) = 381 (8.3, M – C_4H_9); 380 (33, M – C_4H_9); 379 (4.2, M – C_4H_9 , – H); 265 (4.6, M – OH, – $\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7$); 264 (20, M – H_2O , – $\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7$); 225 (100, M – C_4H_9 , – $\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7$); 224 (51, M – C_4H_9 , – $\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7$, – H); 210 (10.5, M – C_4H_9 , – $\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7$, – CH_3); 134 (13.5, M – C_4H_9 , – $\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7$, – C_7H_7); 119 (57, M – C_4H_9 , – $\text{NHSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$, – C_7H_7); 91 (26, C_7H_7); 57 (11, C_4H_9).

$\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{S}$ (437.6) Ber. C 71.36 H 7.14 N 3.20 S 7.33
Gef. C 71.10 H 7.26 N 3.14 S 7.12

Zur weiteren Struktursicherung wurden 300 mg (0.80 mmol) **49b** 4 Tage mit 70proz. Schwefelsäure/Eisessig bei 75 °C hydrolysiert. Hierbei entstanden 33 mg (20%) *4-Methyl-2-(4-methylbenzoyl)anilin* (**50**) [(2-Amino-5-methylphenyl)(4-methylphenyl)methanon], Schmp. 89–90 °C (Lit.³²) 91–92 °C), gelbe Nadeln aus Cyclohexan/Petrolether. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.14 (s, 3H); 2.39 (s, 3H); 5.75 (s breit, 2H, NH₂); 6.49 (d, *J* ≈ 8.8 Hz, 6-H); 6.95 (dd, *J* = 8.8, 2.0 Hz, 5-H); 7.11 (s, 3-H); 7.15 (d, *J* ≈ 8.5 Hz, 3',5'-H); 7.48 (d, *J* ≈ 8.5 Hz, 2',6'-H). – IR: 3369 (NH₂); 1633 cm⁻¹ (CO).

C₁₅H₁₅NO (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22 Gef. C 78.99 H 6.62 N 6.05

Phosphinamid-Umlagerung³⁵⁾

Diphenylphosphinylchlorid wurde gemäß Lit.⁷⁴⁾ aus Chlordiphenylphosphan⁷⁵⁾ durch sukzessive Reaktion mit Chlor und Schwefeldioxid mit 88% Ausb. hergestellt. Sdp. 162–165 °C/1 Torr, Schmp. 20–22 °C.

N-(2-Brom-4-methylphenyl)-*N*-methyldiphenylphosphinsäureamid (**51a**): Zu 12.0 g (60 mmol) 2-Brom-*N*,4-dimethylanilin in 120 ml absol. THF gibt man 1.8 g (60 mmol) 80proz. Natriumhydrid und erhitzt die Suspension ca. 2 1/2 h unter Rückfluß, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr beobachtbar ist. Die anfangs graue Suspension verfärbt sich in dieser Zeit ins Braun-Olive. Nach dem Erkalten läßt man unter Köhlen 14.2 g (60 mmol) Diphenylphosphinylchlorid in 40 ml absol. THF zutropfen, wobei unter Entfärbung ein farbloser Niederschlag ausfällt. Danach wird noch 2 Tage unter Rückfluß erhitzt, Natriumchlorid abfiltriert (85%) und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 400 ml Tetrachlormethan aufgenommen, die Lösung dreimal mit verd. Salzsäure (1:3) ausgeschüttelt und mit Wasser chloridfrei gewaschen. Zur Beseitigung der gut kristallisierenden Diphenylphosphinsäure schüttelt man die organische Phase dreimal mit je 100 ml 10proz. Natronlauge aus. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen. Durch Zugabe einiger Tropfen Petrolether (40–60 °C) und nach mehrstündigem Reiben mit einem Glasstab werden 20.1 g (84%) eines hellbraunen kristallinen Rohproduktes erhalten, dessen Reinigung durch Umkristallisieren nicht möglich war. Säulenchromatographisch wurden dann mit Essigester/Chloroform (1:1) aus 10 g eingesetzter Rohsubstanz 6.2 g (52%) eines farblosen Öls erhalten (1 kg Kiesegel, 6.5 × 62 cm). Durch Anreiben mit einem Glasstab und Zugabe einiger Tropfen Petrolether (40–60 °C) kristallisierte **51a**, Schmp. (nach mehrtägigem Trocknen bei 90 °C) 100–112 °C. – IR (KBr): 1212, 1180 cm⁻¹ (PO). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.18 (s, 3H); 2.93 (d, *J* = 10 Hz, 3H); 6.86 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 5'-H); 7.15–7.45 (m, 7H); 7.60 (d, *J* = 8 Hz, 6'-H); 7.70–8.20 (m, 4H, 2,6-H). – ³¹P-NMR (CCl₄): δ = 25.33.

C₂₀H₁₉BrNOP (400.25) Ber. C 60.02 H 4.78 Br 19.96 N 3.50 P 7.74

Gef. C 59.76 H 4.72 Br 19.70 N 3.41 P 7.52

51a kann auch über das Lithiumsalz des 2-Brom-*N*,4-dimethylanilins gewonnen werden. Dazu werden 2.0 g (10 mmol) 2-Brom-*N*,4-dimethylanilin in 50 ml Ether bei –40 °C mit 7.3 ml (10 mmol) Butyllithium versetzt. Zur Suspension gibt man tropfenweise 2.4 g (10 mmol) Diphenylphosphinylchlorid, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet, der beim Auftauen auf Raumtemp. bis auf einen kleinen Rest wieder in Lösung geht. Zur Reaktionsvervollständigung erhitzt man 4 h unter Rückfluß. Die Aufarbeitung erfolgt analog der vorhergehenden Arbeitsvorschrift. Man erhält 3.2 g eines öligen Produktes. 0.50 g werden über eine große präp. DC-Platte mit Essigester/Chloroform (1:1) aufgetrennt, die mittlere Zone besteht nach IR-Vergleich aus **51a**. Ausb. 0.35 g auf 3.2 g Rohprodukt extrapoliert (56%). Die obere Zone besteht aus Start-Amin.

Umlagerung von 51a zu 2-(Diphenylphosphinyl)-N,4-dimethylanilin (52b): 1.0 g (2.5 mmol) **51a** in 50 ml absol. THF wird bei –70 °C in der üblichen Weise mit 1 Äquivalent *n*-Butyllithium

umgesetzt. Die Reaktionslösung färbt sich hierbei von zuvor farblos ins Braunrötliche. Oberhalb 0°C ändert sich die Farbe in ein intensives Kirschrot, das während der gesamten Reaktionszeit von 20 h bestehen bleibt. Nach Abziehen des THF erhält man einen rotbraunen Rückstand, der nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums aus einem 3.5:1.0-Gemisch von Edukt und Umlagerungsprodukt besteht. Nach Versetzen mit 20 ml Wasser wird mit 50 ml Tetrachlormethan ausgezogen. Nach Trocknen wird das ölige Rohprodukt über zwei präparative DC Platten (20 × 40 cm) mit Essigester/Chloroform (1:1) aufgetrennt. Die mittlere Zone ($R_F = 0.5$) besteht aus Umlagerungsprodukt **52b**, Ausb. 0.18 g (22%), viskoses Öl. Durch Anreiben und Zugabe einiger Tropfen Petrolether kristallisiert das Produkt aus, das durch Lösen in siedendem Petrolether (40–60°C) mit Aceton als Lösungsvermittler und nachfolgendes Abkühlen auf –60°C unter Animpfen gereinigt wird. Schmp. 109–111°C. – IR (KBr): 3360 (NH); 1175 cm⁻¹ (PO). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 2.10$ (s, 3H); 2.78 (d, $J = 5$ Hz, 3H, nach D₂O-Austausch: s); 6.30–7.75 (m, 14H; 13H nach D₂O-Austausch).

C₂₀H₂₀NOP (321.4) Ber. C 74.75 H 6.27 N 4.36 P 9.64
Gef. C 74.94 H 6.37 N 4.60 P 9.39

Werden im Verlauf der Reaktion unterhalb –10°C zwei weitere Äquivalente *n*-Butyllithium zugesetzt, so kann die Ausbeute an **52b** bis auf 48% gesteigert werden.

Silylamin-Umlagerung

2-Brom-N,4-dimethyl-N-(trimethylsilyl)anilin (63a): Analog Lit.⁷⁶ erhält man aus 13 g (65 mmol) 2-Brom-N,4-dimethylanilin in THF und 1 Äquivalent *n*-Butyllithium nach Zugabe von 10 g (92 mmol) Trimethylchlorosilan eine rote Lösung, die bei Raumtemp. im Verlaufe von 12 h ihre Farbe über gelb nach braun verändert. Das nach Entfernen des überschüssigen Silans, des ausgeschiedenen Lithiumchlorids und des Lösungsmittels verbleibende braune Öl wird destilliert. Ausb. 13.69 g (78%), Sdp. 45–46°C/0.02 Torr, $n_D^{20} = 1.5211$. – IR: 1253 (SiMe₃ symm.); 839 + 854 cm⁻¹ (SiMe₃ antisymm.). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.06$ (s, 9H); 2.28 (s, 3H); 2.76 (s, 3H); 6.93 (s breit, 2H, 5,6-H); 7.33 (s breit, 1H, 3-H). – MS (PT = fl. N₂, QT = 154°C): m/z (rel. Int. %) = 271 (89, M); 256 (100, M – CH₃); 241 (20, M – 2 CH₃); 199 (50, M – CH₂SiMe₂); 198 (34, M – SiMe₃); 177 (91, M – Br, – CH₃); 176 (77, M – HBr, – CH₃); 147 (17, M – Br, – 3 CH₃); 120 (15, M – Br, – CH₂SiMe₂); 119 (14, M – Br, – SiMe₃); 118 (18, M – HBr, – SiMe₃); 91 (21, C₇H₇); 73 (23, SiMe₃).

C₁₁H₁₈BrNSi (272.3) Ber. C 48.53 H 6.66 N 5.14 Br 29.35
Gef. C 48.50 H 6.74 N 4.37 Br 32.64 (Si stört!)

Umlagerung von 63a mit n-Butyllithium zu N-Butyl-N,4-dimethyl-2-(trimethylsilyl)anilin (65a): Gemäß der allgemeinen Umlagerungsvorschrift erhält man mit 2.723 g (10 mmol) **63a** in THF bei –100°C und 1 Äquivalent *n*-Butyllithium eine blaßgelbe Lösung, aus der nach 1/2 h ein farbloser Niederschlag ausfällt, so daß nach 1 h bei –100°C ein gelblicher Brei vorliegt. Beim Auftauen geht die Fällung bei etwa –70°C in Lösung. Bei der üblichen Aufarbeitung erhält man ein hellbraunes Öl, welches destilliert wird: Sdp. 53–72°C/0.04 Torr, 1.5 g (60%) gelbliches Öl. Da das DC noch eine geringe Verunreinigung erkennen läßt, wird chromatographiert (Kieselgel/Methylenchlorid). Die 1. Fraktion enthält das reine Produkt, alle übrigen Fraktionen sind wieder schwach verunreinigt. Fraktion 1 wird destilliert, Sdp. 84°C/0.05 Torr, $n_D^{23} = 1.4983$; 0.395 g (16%). – IR: 1244 (SiMe₃ symm.); 836 (SiMe₃ antisymm.); 881 cm⁻¹ (Si–C arom.). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.30$ (s, 9H); 0.95 (t, $J = 6$ Hz, 3H); 1.1–1.8 (m, 4H); 2.31 (s, 3H); 2.54 (s, 3H); 2.78 (t, $J = 8$ Hz, 2H); 7.05 (s breit, 2H, 5,6-H); 7.13 (s breit, 1H, 3-H). – MS (PT = fl. N₂, QT = 176°C): m/z (rel. Int. %) = 249 (34, M); 234 (18, M – CH₃); 206 (100, M – C₃H₇, $m^* = 170.4$); 177 (19, M – CH₃, – C₄H₉); 176 (22, M – C₃H₇, – 2 CH₃); 73 (40, SiMe₃).

C₁₅H₂₇NSi (249.5) Ber. C 72.22 H 10.91 N 5.61 Gef. C 72.35 H 10.68 N 5.46

Umlagerung von 63a mit Methyllithium zu *N,N*,4-Trimethyl-2-(trimethylsilyl)anilin (65b): 2.723 g (10 mmol) **63a** in 50 ml THF und 1 Äquivalent Methyllithium werden bei -100°C gemäß der allgemeinen Umlagerungsvorschrift umgesetzt. Bei gleichem Reaktionsverlauf wie bei der vorherigen Umlagerung erhält man ein gelbes Öl, welches destilliert wird. Sdp. $45-47^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr, 1.616 g (78%), farbloses Öl, DC: noch unrein. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel/Methylenchlorid) ist nur die 1. Fraktion rein, alle übrigen sind Mischungen. Nach Destillation der ersten Fraktion Sdp. $40^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr, $n_{\text{D}}^{23} = 1.5020$, Ausb. 1.08 g (52%). – IR: 1245 (SiMe_3 symm.); 832 (SiMe_3 antisymm.); 881 cm^{-1} (Si – C arom.). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.25$ (s, 9H); 2.29 (s, 3H); 2.57 (s, 6H); 7.05 (s breit, 3H). – MS (PT = fl. N_2 , QT = 124°C): m/z (rel. Int. %) = 207 (99, M); 192 (100, M – CH_3); 177 (52, M – 2 CH_3); 134 (66, M – SiMe_3); 119 (11, M – CH_3 , – SiMe_3); 73 (14, SiMe_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NSi}$ (207.4) Ber. C 69.50 H 10.21 N 6.75 Gef. C 69.33 H 10.47 N 6.60

Vergleichspräparat zu 65b

2-Brom-*N,N*,4-trimethylanilin: Man erwärmt 5.0 g (25 mmol) 2-Brom-*N,N*,4-dimethylanilin und 10 g Methyljodid unter Rühren auf dem Wasserbad, bis das Edukt nicht mehr DC-nachweisbar ist (etwa 2 h), säuert mit verd. Salzsäure an, entfernt das überschüssige Methyljodid im Rotationsverdampfer, setzt mit verd. Natronlauge das Amin wieder frei, extrahiert dieses mit Ether und destilliert. Ausb. 4.51 g (84%), hellgelbes Öl, Sdp. $55-58^{\circ}\text{C}/0.15$ Torr (Lit.⁷⁷) $90-93^{\circ}\text{C}/1.5$ Torr, $n_{\text{D}}^{29} = 1.5616$. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.26$ (s, 3H); 2.71 (s, 6H); 6.88 (s breit, 2H, 5,6-H); 7.28 (s breit, 1H, 3-H).

Zu einer Lösung von 3.3 g (15 mmol) 2-Brom-*N,N*,4-trimethylanilin in 50 ml THF gibt man bei -75°C 1 Äquivalent *n*-Butyllithium, wobei eine farblose Substanz ausfällt. Nach 20 min gibt man 2 g Trimethylchlorsilan zu, was zunächst zur Auflösung und nachfolgend zur erneuten Ausfällung eines Niederschlages führt. Bei Raumtemp. versetzt man mit wenig verd. Natronlauge und extrahiert mit Ether. Nach Trocknen und Entfernen des Ethers wird destilliert, Sdp. $44-45^{\circ}\text{C}/0.03$ Torr, 3.12 g (97%), farbloses Öl, DC: noch unrein. Reinigung erfolgt über Säule (Kieselgel/Methylenchlorid): Fraktion 1 ist rein und wird destilliert. Ausb. 2.02 g (63%), Sdp. $75^{\circ}\text{C}/3$ Torr, $n_{\text{D}}^{22} = 1.5022$ (Spektrenvergleiche).

Silyl- versus Benzoyl-Wanderung

***N*-(2-Brom-4-methylphenyl)-*N'*-(trimethylsilyl)benzamid (66a):** Man erhitzt analog Lit.⁷⁸) 29 g (0.10 mol) *N*-(2-Brom-4-methylphenyl)benzamid (**11a**) in Triethylamin und absol. Benzol zum Sieden und tropft unter Stickstoff 33 g (0.3 mol) Trimethylchlorsilan zu. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. trennt man ausgeschiedenes Triethylammoniumchlorid durch Filtrieren, und Benzol, Triethylamin und überschüssiges Silan durch Destillation ab und fraktioniert über eine beheizte Vigreuxkolonne. Fraktion 1: Sdp. $108-112^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr, braunes Öl (DC: Gemisch, verworfen); Fraktion 2: $112-118^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr, Ausb. 29.97 g (83%), zähes gelbliches Öl, das bei etwa 5°C kristallin wird und unter Stickstoff aufbewahrt werden muß, da an der Luft Zers. eintritt. – IR: 1645 (CO); 1255 (SiMe_3 symm.); 847 cm^{-1} (SiMe_3 antisymm.). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.06$ (s, $\text{Me}_3\text{Si-O-C=N}$, 5%); 0.23 (s, 9H); 2.27 (s, 3H); 6.63 (d breit, $J = 8$ Hz, 6'-H); 6.94 (d breit, $J = 8$ Hz, 5'-H); 7.20–7.50 (m, 4H); 7.6 (m, 2H, 2,6-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{BrNOSi}$ (362.35) Ber. C 56.35 H 5.56 N 3.87 Gef. C 56.09 H 5.37 N 3.83

Umsetzung von 66a mit *tert*-Butyllithium: 3.624 g (10 mmol) **66a** in 50 ml THF bei -100°C und 1 Äquivalent *t*-BuLi werden analog der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Man erhält eine kirschrote Lösung, die sich bei der Hydrolyse gelb färbt. Mit 15proz. Salzsäure läßt sich ein gelbes Öl abtrennen (Substanz A). Zwei weitere Produkte werden säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel/Methylenchlorid): Fraktion 1: Substanz B; Fraktion 2: Substanz C. A: 0.736 g

(35%) *2-Benzoyl-4-methylanilin* (2-Amino-5-methylbenzophenon) (**68**). Aus Petrolether 0.631 g (30%) gelbe Blättchen, Schmp. 61 °C (Lit.⁷⁹) 64 – 66 °C) (Mischprobe, IR-Vergleich). – IR: 3433, 3327 (NH); 1637, 1622 cm^{-1} (CO). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 2.17 (s, 3H); 5.92 (s breit, NH_2); 6.68 (d, J = 8.1 Hz, 6-H); 7.13 (d breit, J = 8.1 Hz, 5-H); 7.23 (s breit, 3-H); 7.46 (t, J \approx 7.4 Hz, 3',5'-H); 7.54 (t, J \approx 7.4 Hz, 4'-H); 7.64 (d, J = 7.4 Hz, 2',6'-H); – MS: (PT = 50 °C, QT = 140 °C): m/z (rel. Int. %) = 211 (80, M); 210 (100, M – H); 195 (7, M – H, – CH_3); 194 (8, M – OH); 182 (7.5, M – H, – CO); 167 (7, M – H, – CO, – CH_3), 134 (41, M – C_6H_5); 106 (29.5, M – COC_6H_5); 105.5 (2, M^{2+}); 105 (19.5, COC_6H_5); 104.5 (8, (M – H)²⁺); 104 (10, COC_6H_4); 77 (41, C_6H_5).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$ (211.3) Ber. C 79.60 H 6.20 N 6.63 Gef. C 79.72 H 6.48 N 6.54

B: 0.801 g (28%) **11a**, Schmp. 145 °C (Mischprobe, IR-Vergleich).

C: 0.934 g (33%) *N*-[4-Methyl-2-(trimethylsilyl)phenyl]benzamid (**69**). Aus Ethanol farblose Nadeln, Schmp. 155.5 °C (Mischprobe, Spektrenvergleiche). – IR: 3319 (NH); 1647 (CO); 1251 (SiMe_3 symm.); 838 (SiMe_3 antisymm.); 885 cm^{-1} (Si – C arom.). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 0.33 (s, 9H); 2.35 (s, 3H); 7.28 (d, J = 8.1 Hz, 5-H); 7.32 (s, 3-H); 7.53 (t, J \approx 7.4 Hz, 3',5'-H); 7.59 (t, J = 7.4 Hz, 4'-H); 7.78 (d, J = 8.1 Hz, 6-H); 7.82 (s, NH, D_2O -Austausch); 7.90 (d, J = 7.4 Hz, 2',6'-H). – MS (PT = 140 °C, QT = 75 °C): m/z (rel. Int. %) = 283 (11, M); 268 (100, M – CH_3); 210 (5, M – SiMe_3); 178 (2.5, M – COC_6H_5); 148 (5, M – CH_3 , – NHCOC_6H_5); 105 (40, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$); 77 (37, C_6H_5); 73 (7.5, SiMe_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NOSi}$ (283.45) Ber. C 72.04 H 7.47 N 4.94 Gef. C 71.84 H 7.56 N 4.70

Wurde ein Ansatz mit 6.21 g (17 mmol) **66a** in 100 ml THF analog, aber 6 h bei –100 °C und 16 h bei –78 °C, gehalten, so erhielt man: *A*: 1.298 g (36%), aus Petrolether 1.081 g (30%) reines **68**, Schmp. 61 °C (Mischprobe). *B*: 1.339 g (27%) **11a**, Schmp. 145 °C (Mischprobe). *C*: 1.661 g (34%) **69**, Schmp. 155.5 °C (Mischprobe).

Ein Vergleichspräparat zu **68** wurde nach Lit.^{79,80}) aus Benzoylchlorid und *p*-Toluidin in Gegenwart von Zinkchlorid bei 200 °C mit 0.1% Ausb. hergestellt, Schmp. 60 °C (Mischprobe, IR-Vergleich).

Vergleichspräparat zu **69**: Man versetzt 2.9 g (10 mmol) *N*-(2-Brom-4-methylphenyl)benzamid (**11a**) in 30 ml THF bei –100 °C mit 2 Äquivalenten *n*-Butyllithium und 30 min später mit 3.0 g (30 mmol) Trimethylchlorsilan. Die gelbe Lösung wird hierbei hellorangerot und trübt sich. Beim Auftauen wird die Lösung bei etwa –50 °C klar und kirschrot, bei Raumtemp. fällt Lithiumchlorid aus, und die Lösung wird schwach gelb. Nach Hydrolyse wird ausgeethert und nach Entfernen des Lösungsmittels aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 1.3 g (46%) farblose Nadeln, Schmp. 155.5 °C (Mischprobe, Spektrenvergleich).

1) ^{1a}) *D. Hellwinkel* und *M. Supp*, *Angew. Chem.* **86**, 273 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 270 (1974). – ^{1b}) *D. Hellwinkel* und *M. Supp*, *Chem. Ber.* **109**, 3749 (1976).

2) *S. J. Shafer* und *W. D. Closson*, *J. Org. Chem.* **40**, 889 (1975).

3) *D. Hellwinkel* und *M. Supp*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1499.

4) *D. Hellwinkel*, *R. Lenz* und *F. Lämmerzahl*, *Tetrahedron* (1983), im Druck.

5) *D. Hellwinkel*, *G. Hofmann* und *F. Lämmerzahl*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3241.

6) Siehe z. B. ^{6a}) *A. H. Blatt*, *Org. React.* **1**, 342 (1942). – ^{6b}) *H. Kwart* und *K. King*, *The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters in S. Patai, The Chemistry of Functional Groups*, S. 347, Interscience 1969. – ^{6c}) *M. J. S. Dewar* und *L. S. Hart*, *Tetrahedron* **26**, 973 (1970).

7) Übersicht: *D. Bellus*, *Adv. Photochem.* **8**, 109 (1971).

8) Siehe z. B. *G. Köbrich*, *Angew. Chem.* **84**, 557 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 473 (1972); *H. Gilman* und *R. D. Gorsich*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3919 (1955), **78**, 2217 (1956).

- 9) *W. E. Parham* und *L. D. Jones*, *J. Org. Chem.* **41**, 2704 (1976); *W. E. Parham* und *Y. A. Sayed*, ebenda **39**, 2051, 2053 (1974). Übersicht: *W. E. Parham* und *C. B. Bradsher*, *Acc. Chem. Res.* **15**, 300 (1982).
- 10) *M. R. Sandner*, *E. Hedaya* und *D. J. Trecker*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7249 (1968).
- 11) *R. Martin*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1979**, II – 373.
- 12) ^{12a)} *I. M. Hunsberger*, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5626 (1950). – ^{12b)} *A. L. Porte*, *H. S. Gutowsky* und *I. M. Hunsberger*, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5057 (1960).
- 13) *J. K. Kochi*, *J. Org. Chem.* **26**, 932 (1961); *E. McNelis*, ebenda **28**, 3188 (1963); *G. Köbrich*, *Liebigs Ann. Chem.* **664**, 88 (1963).
- 14) *C. N. R. Rao*, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, S. 249, Academic Press, New York 1963.
- 15) Kopplungen dieser Größenordnung haben wir auch bei früheren Untersuchungen¹⁾ immer dann beobachtet, wenn das Proton einer Methylaminogruppe eine intramolekulare H-Brücke bildet.
- 16) *J. A. Ballantine* und *C. T. Pillinger*, *Org. Mass Spectrom.* **1**, 425 (1968); *J. Grimshaw*, *C. S. Sell* und *R. J. Haslett*, ebenda **8**, 381 (1974); *N. S. Nudelman* und *R. G. Waisbaum*, ebenda **13**, 61 (1978).
- 17) *J. F. J. Dippy* und *J. H. Wood*, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2719; *B. I. Ardashev* und *V. I. Minkin*, *Zh. Obshch. Khim.* **27**, 1261 (1957) [Chem. Abstr. **52**, 2856a (1958)]; *A. Basha*, *S. A. Ahmed* und *T. A. Farooqui*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3217. Übersicht: *B. I. Ardashev* und *V. I. Minkin*, *Usp. Khim.* **28**, 218 (1959).
- 18) *D. Elad*, *D. V. Rao* und *V. I. Stenberg*, *J. Org. Chem.* **30**, 3252 (1965).
- 19) *I. M. Hunsberger*, *R. Ketcham* und *H. S. Gutowsky*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4839 (1952).
- 20) *G. N. Brooke* und *R. J. D. Rutherford*, *J. Chem. Soc.*, Chem. Commun. **1967**, 318.
- 21) Übersichten zu Heteroatom-begünstigten Lithierungen: *H. W. Gschwend* und *H. R. Rodriguez*, *Org. React.* **26**, 1 (1979); *K. Issleib*, *Z. Chem.* **17**, 1 (1977); *P. Beak* und *V. Snieckus*, *Acc. Chem. Res.* **15**, 306 (1982).
- 22) *W. Dannecker* und *M. Fariborz*, *Z. Naturforsch., Teil B* **29**, 575 (1974).
- 23) *T. Holm* und *I. Crossland*, *Acta Chem. Scand.* **25**, 59 (1971).
- 24) *W. Fuhrer* und *H. W. Gschwend*, *J. Org. Chem.* **44**, 1133 (1979); *J. M. Muchowski* und *M. C. Venuti*, ebenda **45**, 4798 (1980).
- 25) *N. J. Leonard* und *S. Gelfand*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3272 (1955).
- 26) *R. Schlecker*, *D. Seebach* und *W. Lubosch*, *Helv. Chim. Acta* **61**, 512 (1978).
- 27) *P. Beak*, *B. G. McKinnie* und *D. B. Reitz*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1839; *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5213 (1977).
- 28) *P. A. Crooks*, *R. H. B. Galt* und *Z. S. Matusiak*, *Chem. Ind. (London)* **1976**, 693.
- 29) *A. R. Katritzky* und *N. K. Ponske*, *Tetrahedron Lett.* **22**, 1215 (1981).
- 30) *T. Hayashi* und *H. Baba*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1608 (1975).
- 31) *K. Goda*, *R. Okazaki*, *K. Akiba* und *N. Inamoto*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 260 (1978); *G. Sturtz* und *B. Corbel*, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **276**, 1807 (1973). Zur möglichen Umkehrung dieses Reaktionstyps siehe *A. N. Pudovik*, *I. V. Konovalova*, *M. G. Zimin* und *T. A. Dvoishnikova*, *Zh. Obshch. Khim.* **48**, 1241 (1978) [Chem. Abstr. **89**, 146984h (1978)].
- 32) *T. Kametani*, *K. Sota* und *M. Shio*, *J. Heterocycl. Chem.* **7**, 815 (1970).
- 33) *D. Hellwinkel*, *R. Lenz* und *F. Lämmerzahl*, *Tetrahedron* (1983), im Druck.
- 34) Siehe dazu z. B. *V. P. Gul'tyai*, *T. Ya. Rubinskaya* und *L. M. Korotaeva*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1982**, 1677 [Chem. Abstr. **97**, 126776d (1982)].
- 35) *G. Hofmann*, Diplomarbeit, Univ. Heidelberg 1977. Über eine unserer Umlagerung vergleichbare Umwandlung eines *o*-metallierten Phosphorsäure-arylesters in den entsprechenden Arylphosphonsäureester ist kürzlich von *R. C. Cambie* und *B. D. Palmer*, *Aust. J. Chem.* **35**, 827 (1982), berichtet worden.
- 36) *P. Caubère*, *Acc. Chem. Res.* **7**, 301 (1974); *R. A. Dyllick-Brenzinger* und *J. B. Stothers*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 108.
- 37) *W. Wykypiel*, *J. J. Lohmann* und *D. Seebach*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 1337 (1981).
- 38) Neueste Übersicht: *R. J. P. Corriu* und *C. Guerin*, *J. Organomet. Chem.* **198**, 231 (1980).
- 39) *J. L. Speier*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1003 (1952); *G. Simchen* und *J. Pflutschinger*, *Angew. Chem.* **88**, 444 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 428 (1976); *D. V. Muslin*, *G. A. Razuvayev*, *N. N. Vavilina* und *N. S. Vasileiskaya*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1975**, 182 [Chem. Abstr. **82**, 140253c (1975)].
- 40) *F. P. Bailey* und *R. Taylor*, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 1446.
- 41) *D. V. Muslin*, *N. Sh. Lyapina* und *N. S. Vasileiskaya*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1976**, 2642 [Chem. Abstr. **86**, 140175m (1977)].

- 42) 2-Brom-*N*-(trimethylsilyl)anilin wird mit 2 Äquivalenten Butyllithium zwar doppelt metalliert, ohne jedoch umzulagern. *I. Arai, K. H. Park und G. D. Daves jr.*, *J. Organomet. Chem.* **121**, 25 (1976).
- 43) Vgl. *J. F. Klebe*, *Acc. Chem. Res.* **3**, 299 (1970).
- 44) *J. D. Cox und G. Pilcher*, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, S. 234, 236, Academic Press, London 1970.
- 45) Tabellen: *R. T. Sanderson*, *Chemical Bonds and Bond Energy*, 2. Aufl., Physical Chem. Monograph 21, Academic Press, New York 1976. *Landolt-Börnstein*, Tabellen für Energiewerte, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik, 6. Aufl., II. Bd., 4. Teil (Hersg. *K. Schäfer und E. Lax*), Springer 1961.
- 46) Siehe aber *D. G. McCarthy und A. F. Hegarty*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 1085; *G. Liso, G. Trapani, A. Reho und A. Latrofa*, *Tetrahedron Lett.* **22**, 1641 (1981).
- 47) *H. F. Ebel*, *Die Acidität der CH-Säuren*, Thieme, Stuttgart 1969.
- 48) *R. West, R. Lowe, H. F. Stewart und A. Wright*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 282 (1971); *A. Wright und R. West*, ebenda **96**, 3214 (1974).
- 49) *M. J. S. Dewar und N. A. Puttnam*, *J. Chem. Soc.* **1959**, 4086.
- 50) *Nach Organikum*, 10. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
- 51) *L. C. Raiford und J. E. Milbery*, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 2727 (1934).
- 52) *J. Guareschi*, *Liebigs Ann. Chem.* **171**, 142 (1874).
- 53) Vgl. *M. R. Sandner, E. Hedaya und D. J. Trecker*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7249 (1968).
- 54) *H. B. van Horssen*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **55**, 253 (1936).
- 55) Mit Br₂ in Eisessig analog Lit.⁵⁶⁾ wurden nur sehr schlechte Ausbeuten erhalten.
- 56) *A. Leulier und G. Arnoux*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [4] **47**, 735 (1930).
- 57) *R. Brehme*, *Synthesis* **1976**, 113.
- 58) *J. v. Braun*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 2109 (1908).
- 59) *M. A. Davis und W. J. Hickinbottom*, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2205.
- 60) *J. R. Johnson und L. T. Sandborn*, *Org. Synth., Coll. Vol. I*, 2nd. Ed., S. 111, 1956.
- 61) Vgl. das ¹H-NMR-Spektrum von 9-Phenanthrenamin. *The Sadtler Standard Spectra*, Nr. 8095, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia 1970.
- 62) *O. Meister und N. Gerber*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **6**, 446 (1873).
- 63) *W. M. Degnan und C. J. Shoemaker*, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 104 (1946).
- 64) *H. Goldschmidt*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **23**, 2747 (1880).
- 65) *J. W. Schulenberg und S. Archer*, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2035 (1960).
- 66) *R. Stoermer*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39**, 2293 (1906).
- 67) *A. Breuer und T. Zincke*, *Liebigs Ann. Chem.* **198**, 150 (1879).
- 68) *L. Schreiner*, *Liebigs Ann. Chem.* **197**, 1 (1879).
- 69) *H. R. Henze und W. B. Leslie*, *J. Org. Chem.* **15**, 901 (1950).
- 70) *Th. Wieland, J. Lewalter und Ch. Birr*, *Liebigs Ann. Chem.* **740**, 45 (1970).
- 71) *M. E. Hultquist, R. P. Germann, J. S. Webb, W. B. Wright, B. Roth, J. M. Smith und Y. Subba Row*, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2562 (1951).
- 72) *F. Bell*, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2379.
- 73) *M. P. Freundler*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **31**, 629 (1904).
- 74) *J. L. Gefter*, *Zh. Obshch. Khim.* **28**, 1338 (1958) [*Chem. Abstr.* **52**, 19999d (1958)].
- 75) *M. P. Brown und H. B. Silver*, *Chem. Ind. (London)* **1961**, 24.
- 76) *U. Wannagat, C. Krüger und H. Niederprüm*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **314**, 80 (1962).
- 77) *R. E. Ludt, G. P. Crowther und C. R. Hauser*, *J. Org. Chem.* **35**, 1288 (1970).
- 78) *L. Birkofer, H. Dickopp und S. K. Majlis*, *Chem. Ber.* **102**, 3094 (1969).
- 79) *Tarchominskie Zakłady Farmaceutyczne „Polfa“* (Erf. *B. Morawski*), *Pol. Pat.* 52401, 15. Nov. 1966 [*Chem. Abstr.* **68**, P 104757x (1968)].
- 80) *L. H. Sternbach, R. I. Fryer, W. Metlesics, G. Sach und J. Stempel*, *J. Org. Chem.* **27**, 3781 (1962).