

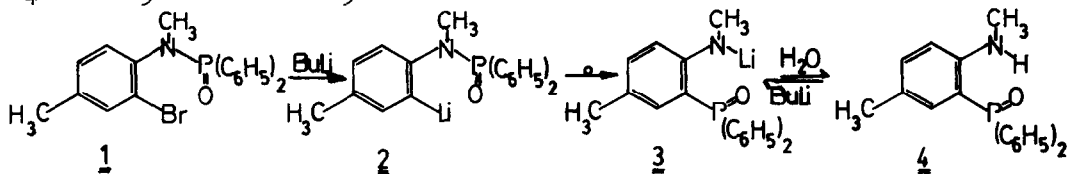
[1,5]-UMLAGERUNGEN FUNKTIONELLER (AR)EN-DERIVATE:  
 ANIONISCHE [1,5]-UMLAGERUNGEN VON DIARYLPHOSPHINSÄURE- UND  
 ARENCARBONSÄURE-DERIVATEN.

Dieter Hellwinkel , Gunter Hofmann und Frank Lämmerzahl  
 Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

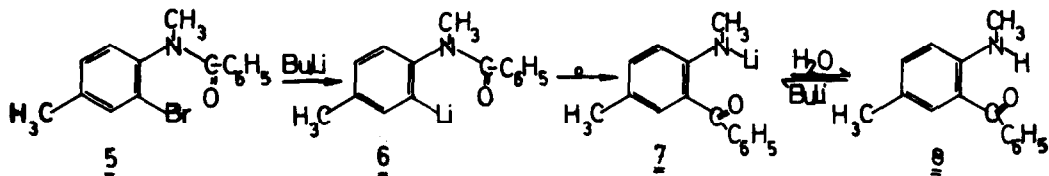
(Received in Germany 2 June 1977; received in UK for publication 23 July 1977)

In detaillierten Studien konnte gezeigt werden, daß und wie N,N-Diaryl- bzw. N-Alkyl-N-aryl-arensulfonamide mit Lithiumorganyle zu 2-Aryl- bzw. 2-Alkyl-amino-diphenylsulfonen umlagern<sup>1,2)</sup>. Aus dem Reaktionsverlauf war gefolgert worden, daß dieser Umlagerungstyp auch für andere Systeme mit analogen funktionellen Merkmalen realisierbar sein sollte<sup>1)</sup>. Dies haben wir zunächst anhand eines geeignet substituierten Diphenylphosphinsäureamids 1 sowie des Benzoesäureamids 5 und des entsprechenden Esters 9 verifiziert.

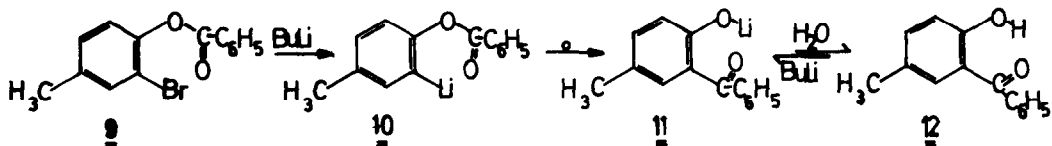
Aus N-(2-Brom-4-methylphenyl)-N-methyl-diphenylphosphinsäureamid 1 (<sup>1</sup>H-NMR, CCl<sub>4</sub>: Ar-CH<sub>3</sub> δ 2,20, N-CH<sub>3</sub> 2,95, d, J = 10 Hz) erhält man mit n-Butyllithium bei -70°C in THF und bei nachfolgendem Erwärmen auf Raumtemperatur eine braun-orange Lösung, die nach Hydrolyse und chromatographischer Aufarbeitung bis zu 47 % Triarylphosphinoxid 4 liefert (IR: ν<sub>NH</sub> 3360, ν<sub>P=O</sub> 1175 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR, CCl<sub>4</sub>: Ar-CH<sub>3</sub> δ 2,10, N-CH<sub>3</sub> 2,76, d, J = 5 Hz, Schmp. 109-111°C).



In gleicher Weise entsteht aus dem Benzoesäureamid 5 (<sup>1</sup>H-NMR, CCl<sub>4</sub>: Ar-CH<sub>3</sub> δ 2,26, N-CH<sub>3</sub> 3,27) bei -100°C unter Rotfärbung der Lösung ein farbloser Niederschlag (wohl 6), der beim Erwärmen auf Raumtemperatur blutrot in Lösung geht. Hydrolyse verfärbt nach Gelb und liefert bis zu 85 % Umlagerungsprodukt 8 (IR: ν<sub>NH</sub> 3375, ν<sub>C=O</sub> 1640 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR, CCl<sub>4</sub>: Ar-CH<sub>3</sub> δ 2,18, N-CH<sub>3</sub> 2,94, d, J = 5 Hz, Schmp. 63°C).



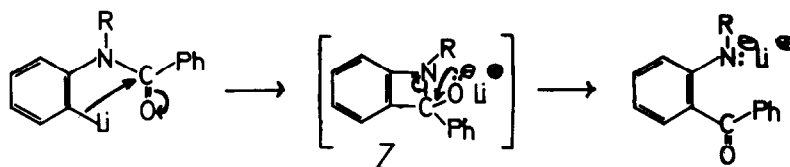
Der Benzoesäureester 9 schließlich führt mit n-Butyllithium bei  $-100^{\circ}\text{C}$  in THF zu einer blaugrünen Lösung, die sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur nach olivgrün verändert. Die Hydrolyse liefert hier nur 10 % Umlagerungsprodukt 12, das sich als identisch mit dem Produkt der (kationischen) Fries-Umlagerung<sup>3)</sup> erwies.



Die gefärbten, direkten Umlagerungsprodukte 3, 7 und 11 können durch Umsetzung der Hydrolyseendprodukte 4, 8 und 12 mit n-Butyllithium bei  $-100^{\circ}\text{C}$  in THF reproduziert werden.

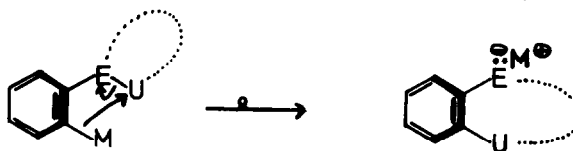
Diesen Reaktionen lassen sich einige literaturbekannte Umlagerungen zur Seite stellen, die thermisch (T), kationisch (K), anionisch (A) oder photolytisch (P) initiiert sind. Z.B.: Die Sulfonamid-Aminosulfonamid-Umlagerung (A<sup>1</sup>); die Harnstoff-Aminocarbonsäureamid-Umlagerung (A<sup>4</sup>); die Carbonsäureester-Hydroxyketon-(Fries)-Umlagerung (K<sup>3</sup>, P<sup>5</sup>); die Arylacetonitril-Methylbenzonnitril-Umlagerung (T<sup>6</sup>); die Silylether-Hydroxyarylsilan-Umlagerung (A<sup>7</sup>).

Allen diesen Umlagerungen ist die 1,3-Wanderung einer  $\pi$ - oder koordinativ-ungesättigten Gruppe gemeinsam. Für die unkatalysierten Reaktionen ist die treibende Kraft wohl in der Tendenz zur Ausbildung vergrößerter Konjugationssysteme zu sehen, womit natürlich nichts über die eigentlichen Umlagerungsmechanismen und ihre Übergangszustände ausgesagt ist. Für die anionischen Umlagerungen hingegen sind die treibenden Kräfte sowohl von der Kinetik als auch von der Thermodynamik her präziser beschreibbar, wie anhand der Aren-carbonsäureamid-Aminoketon-Umlagerung spezifiziert sei.



Zum einen ist hier das Edukt durch Umwandlung in ein metallorganisches Derivat bereits in eine sehr energiereiche Startposition gebracht, von der aus die potentiellen Übergangszustände und/oder Zwischenprodukte Z leicht zugänglich sein sollten. Zum anderen wird im Verlauf der Reaktion ein bestenfalls induktiv stabilisiertes Aryl-Anionoid in ein resonanzstabilisiertes Anilin-Anion umgewandelt, dessen konjugate Säure um viele Größenordnungen acider ist als Benzol.

Unter diesen Aspekten kann nun ein allgemeines Reaktionsschema für derartige [1,3]-Umlagerungen angegeben werden, auf dessen Basis sich zahlreiche neue Umlagerungsreaktionen konzipieren lassen, wobei im Falle cyclischer Substrate Ringerweiterungen um zwei Glieder (eine Benzo-Einheit) stattfinden<sup>1)</sup>.



E = relativ elektronegative Gruppe wie O, NR, CR<sub>2</sub> und homologe Gruppen.

U = π - oder koordinativ-ungesättigte Gruppe:  $\text{-CR}$ ,  $\text{-SR}$ ,  $\text{-SO}_2\text{R}$ ,  $\text{-PR}_2$ ,  $\text{-CR}$ ,  $\text{-CR}$ ,  
 $\text{-BR}_2$ ,  $\text{-SiR}_3$ ,  $\text{-PR}_2$ ,  $\text{-PR}_4$ ,  $\text{-SR}$  und dergleichen.

M = (Erd)alkalimetall.

Dabei ist zu prüfen, ob es unbedingt des Phenylrestes als "Gleitschiene" bedarf oder ob hier möglicherweise schon ein einfaches Alken-System - gegebenenfalls unter Berücksichtigung des Vinylogie-Prinzips - zur Vermittlung der Umlagerungsreaktion befähigt ist. Unsere systematischen Untersuchungen auf diesem Felde gelten unter anderem auch der Frage, bei welchen Voraussetzungen bestimmte Substrate eventuell in der Lage sind unter allen vier genannten Bedingungen (T,K,A und P) umzulagern, wir also von "tetrachotomen" Umlagerungen sprechen können.

DANKSAGUNG: Diese Untersuchungen wurden mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen/Rh., gefördert.

#### LITERATUR und BEMERKUNGEN

Sämtliche Verbindungen lieferten korrekte Elementaranalysenwerte.

- 1) D.Hellwinkel und M.Supp, *Angew.Chem.* 86, 273 (1974); *Angew.Chem.Int.Ed. Engl.* 13, 270 (1974); *Tetrahedron Letters* 1975, 1499; *Chem.Ber.* 109, 3749 (1976).
- 2) S.J.Shafer und W.D.Closson, *J.Org.Chem.* 40, 889 (1975).
- 3) Neuere Übersicht: M.J.S.Dewar und L.S.Hart, *Tetrahedron* 26, 973 (1970).
- 4) W.Dannecker und M.Fariborz, *Z.Naturforsch. Teil B* 29, 575 (1974).
- 5) H.Kwart und K.King, *The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters*, S. 347, in: *The Chemistry of Functional Groups*, Ed. S.Patai, Interscience 1969.
- 6) J.M.Patterson, N.F.Haider, C.Y.Shine und W.T.Smith, *J.Org.Chem.* 38, 3052 (1973).
- 7) D.V.Muslin, G.A.Razuvaev, N.N.Vavilina und N.S.Vasileiskaya, *Izv.Akad. Nauk SSSR, Ser.Khim*, 1975, 182 *C.A.* 82, 140253c (1975); I.Arai, K.H.Park und G.D.Daves, *J.Organomet.Chem.* 121, 25 (1976); G.Simchen und J.Pfetschinger, *Angew.Chem.* 88, 444 (1976); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 15, 428 (1976).