

PRELIMINARY COMMUNICATIONS

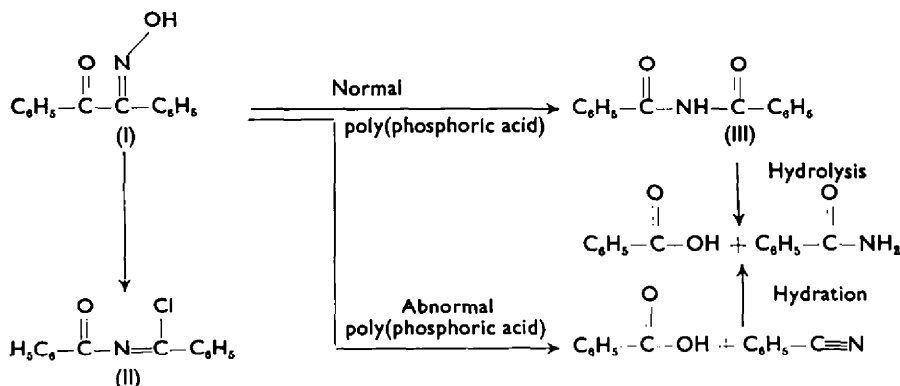
Abnormal Beckmann rearrangements in poly(phosphoric acid):
benzil monoxime and benzoin monoxime

(Received 21 November 1957)

THE Beckmann rearrangements of benzil monoxime and benzoin monoxime have been the subject of extensive study.¹ Although the nature of the products has varied with the conditions of the reactions, in general, each monoxime has been shown in certain circumstances to yield products that could arise from an initial normal Beckmann rearrangement.² For example, the treatment of α -benzil monoxime (I) with phosphorus pentachloride in ether yields *N*-benzoylbenzimidio chloride (II) which on hydrolysis yields ammonia and 2 molecules of benzoic acid.³ Alternatively, Beckmann rearrangements of a monoxime of a diketone or an α -hydroxyketone, which may undergo a normal rearrangement under a variety of acid catalysts, can lead to an acid and a nitrile.^{4,5} The treatment of α -benzil monoxime and α -benzoin oxime with benzenesulfonyl chloride in pyridine or in alkaline solution yields benzonitrile and benzoic acid, and benzaldehyde and benzonitrile, respectively. This reaction has been called a second-order Beckmann rearrangement or an abnormal Beckmann rearrangement.

It has been reported that poly(phosphoric acid) is the reagent of choice for the Beckmann rearrangement of compounds that might undergo an abnormal rearrangement.⁶ As an example, the rearrangement of α -benzil monoxime to benzamide and benzoic acid in this medium was cited. Presumably these products were the result of a normal rearrangement followed by the hydrolysis of the imide (III) obtained. Recently, it has been observed that abnormal rearrangements do occur in poly(phosphoric acid)⁷ and that nitriles are subject to hydration to the corresponding amide in this medium at the temperatures normally used to effect the Beckmann rearrangement.⁸

It was of interest, therefore, to re-investigate the rearrangement of benzil monoxime (and benzoin monoxime) in poly(phosphoric acid) in an effort to isolate the reaction intermediate (III) and thereby

¹ A. H. Blatt, *Chem. Rev.* **12**, 215 (1944).² N. V. Sidgwick, *The Organic Chemistry of Nitrogen* (Revised and rewritten by T. W. J. Taylor and W. Baker) p. 182. Oxford University Press (1942).³ E. Beckmann and K. Sandel, *Liebigs Ann.* **296**, 280 (1897).⁴ A. Werner and A. Piguet, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37**, 4295 (1904).⁵ O. Diels and M. Stern, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40**, 1629 (1907).⁶ E. C. Horning, V. L. Stromberg and H. A. Lloyd, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 5153 (1952).⁷ R. K. Hill and R. T. Conley, *Chem. & Ind. (Rev.)* 1314 (1956).⁸ R. T. Conley, Ph.D. Dissertation, Princeton University (1957).

establish the correct path of the transformation. The results of this study have shown that the rearrangement of α -benzil monoxime and α -benzoin monoxime in poly(phosphoric acid) follow an abnormal path rather than the normal rearrangement sequence previously postulated. By using reaction temperatures between 25 and 65°, it has been possible to show the presence of benzonitrile in yields of 15 to 70 per cent in the product mixture. None of the postulated imide intermediate (III) was observed. It was also possible to return the crude products, known to contain large amounts of the nitrile, to poly(phosphoric acid) and, after heating for 10 min at 110–115°, to isolate benzamide quantitatively along with an equivalent amount of benzoic acid.

Further substantiation of these results was obtained by the direct nitrosation of desoxybenzoin in poly(phosphoric acid). The nitroso compound so produced would be expected to rearrange to the oxime, which would undergo the abnormal Beckmann rearrangement *in situ*. These postulations have been substantiated by the isolation of high yields of the desired benzonitrile.

The rearrangement of α -benzoin monoxime yielded benzonitrile and benzaldehyde under similar treatment. It is quite clear, therefore, that these oximes undergo the abnormal Beckmann rearrangement in poly(phosphoric acid) rather than the normal rearrangement previously postulated.

Full experimental details of this work together with the rearrangements of related compounds will be submitted for publication shortly.

Acknowledgements—We express our gratitude to the Research Corporation for a Frederick Gardner Cottrell grant to support this and related research projects. We also wish to thank Professor R. K. Hill of Princeton University for his many comments and suggestions in connection with these investigations.

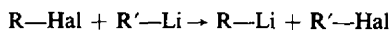
Department of Chemistry
Canisius College
Buffalo, New York

R. T. CONLEY
F. A. MIKULSKI

Zum Chemismus der Halogen-Lithium-Austauschreaktion

(Received 1 February 1958)

DER Austausch von Brom bzw. Jod gegen Lithium bei der Umsetzung von geeigneten Halogeniden mit lithium-organischen Verbindungen:



wurde gleichzeitig (1938) und unabhängig von Gilman *et al.*⁽¹⁾ und Wittig *et al.*⁽²⁾ entdeckt und seitdem in vielen Varianten bestätigt.⁽³⁾ Aber noch ungeklärt blieb der Chemismus der präparativ wichtig gewordenen Methode.

Nach Wittig⁽⁴⁾ wird dieser Platzwechsel dann begünstigt, wenn das Halogen durch induktive (oder u.U. mesomere) Effekte kationisch gelockert wird, wie das beim *o*-Brom-anisol der Fall ist. Bemerkenswert ist dabei die von uns immer wieder gemachte Beobachtung, dass die Austauschreaktion ausserordentlich rasch erfolgt. So führten Versuche,⁽⁵⁾ die Reaktionsordnung des Vorganges zu ermitteln, nicht zum Ziel, da der Prozess auch bei 0° in nicht messbarer Zeit beendet ist.

Während eine Umsetzung über Ionen oder Radikale ausgeschlossen sein dürfte, zumal der Metall-Metall-Austausch ebenfalls rasch erfolgt, erscheint der Gedanke diskutabel, dass Halogen und Lithium über eine Anlagerungsverbindung der Partner ihre Plätze wechseln; denn derartige Addukte bilden sich nach den Erfahrungen aus der anorganischen Chemie her augenblicklich. Im

¹ H. Gilman, W. Langham und A. J. Jacoby, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 106 (1939); *J. Org. Chem.* **3**, 108 (1938).

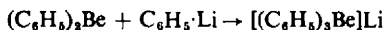
² G. Wittig, U. Pockels und H. Dröge, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **71**, 1903 (1938).

³ Vgl. R. G. Jones und H. Gilman, *Organic Reactions* (Bd. VI) S.339ff. Wiley, New York (1951)

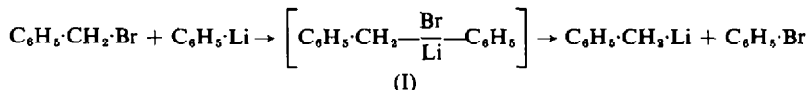
⁴ G. Wittig, *Naturwissenschaften* **30**, 701 (1942).

⁵ E. Dietz, Dissertation, Universität Tübingen (1954).

Hinblick auf die ebenfalls momentan sich vollziehende metallorganische Komplexbildung,⁽⁶⁾ z.B. zwischen Diphenyl-beryllium und Phenyl-lithium:



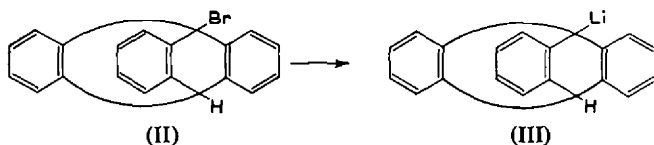
ist es naheliegend, die innerhalb einer Minute ablaufende Umsetzung von Benzylbromid und Phenyl-lithium zu Benzyl-lithium und Brombenzol im Sinne des folgenden Schemas zu formulieren:⁽⁷⁾



Hiernach würde das Phenylanion (gegebenenfalls unter gleichzeitiger Bindung des Lithiumkations am Brom zum Komplex (I)) in die "weiche" Elektronenhülle des Bromliganden hineinstossen und unter vorübergehender *Ausweitung des Bromoktettes zum Dezett* das Benzylanion abdrängen, um sich schliesslich mit dem Bromkation zu Brombenzol zu vereinigen.⁽⁸⁾

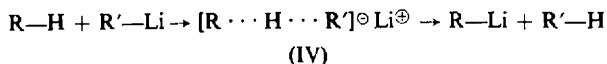
Zur experimentellen Prüfung des Problems war das 1-Brom-triptycen (II) besonders geeignet, da sich diese Verbindung nach den ausgezeichneten Arbeiten von Bartlett *et al.*⁽⁹⁾ wie analoge Bicyclen mit einem Brückenkopf-halogen⁽¹⁰⁾ gegenüber anionischen Reagenzien indifferent verhält. Diese Passivität im Gegensatz zu der Reaktionsfreudigkeit des Tritylbromides ist darauf zurückzuführen, dass bei (II) dem substituierenden Agens der Zugang zum Brom-tragenden Kohlenstoff von der Rückseite her versperrt und ausserdem die zur Brom-Abspaltung notwendige Spreitung der anderen Liganden in die Ebene unmöglich gemacht ist. Wenn aber der Substitutionsakt am Brom im Sinne des oben postulierten Adduktes (I) erfolgte, sollte der Brom-Lithium-Austausch vonstatten gehen, sofern nicht auch hierbei eine komplianare Einstellung im Übergang* erst das Bromkation am 1-Kohlenstoffatom freigibt.

Bei der Umsetzung von Brom-triptycen mit Butyl-lithium in Äther-Benzol erfolgte nun ungemindert die Austauschreaktion:



zum farblosen (!) Lithium-triptycen (III), das bei der Hydrolyse Triptycen (III, H statt Li) in 69%iger Ausbeute lieferte. (III) bildete mit Kohlendioxyd die zugehörige Triptycen-1-carbonsäure (41%), die als solche und als Methylester charakterisiert wurde.

Die Befunde, die unsere Erwartungen bestätigten, legen nahe, dass beim Brom-Lithium-Austausch im Übergang ein kurzlebiges Intermediärprodukt entsprechend (I) entsteht, das im Energiediagramm durch eine Einbuchtung im Scheitel dokumentiert wird. Diese einer Energiesenkung entsprechende Gipfelwanne dürfte bei den Wasserstoff-Lithium-Austauschreaktionen—wenn überhaupt—nur angedeutet sein, da der Platzwechsel zwischen Protonen und Lithium-kationen entsprechend dem Schema:



langsam erfolgt und beim Triptycen auch mit dem besonders wirksamen Diphenyl-lithium-natrium⁽¹¹⁾

* Der übliche Terminus "Übergangszustand" sollte vermieden werden, da er eine *contradictio in adjecto* darstellt.

⁶ Vgl. G. Wittig, *Angew. Chem.* **62**, 231ff (1950).

⁷ G. Wittig und H. Witt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **74**, 1475 (1941); *Angew. Chem.* **70**, S. 66. Anm. 10 (1958).

⁸ Eine derartige Schalenausweitung wurde beim Phosphor in geeigneten Verbindungen nachgewiesen: vgl. G. Wittig und K. Clauss, *Liebigs Ann.* **577**, 26 (1952); **578**, 136 (1953).

⁹ P. D. Bartlett und H. Kwart, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 1005 (1950); P. D. Bartlett und F. D. Greene, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 1088 (1954).

¹⁰ Vgl. D. E. Applequist und J. D. Roberts, *Chem. Rev.* **54**, 1065 (1954).

¹¹ G. Wittig und E. Benz, *Chem. Ber.* erscheint demnächst.

am 1-Kohlenstoffatom überhaupt nicht statthat. In diesen Fällen verdrängt das Kryptoanion $R^{-\ominus}$ der metallorganischen Verbindung in einer Stoss-oder Zugreaktion im Sinne von (IV) ohne Haltepunkt die "schwächere Lewis-Base" $R^{-\ominus}$ aus ihrem Derivat RH.

Die Abwandlung des zugänglich gewordenen Triptycyl-lithiums zu naheliegenden Derivaten wird fortgeführt.

Chemisches Institut der
Universität Heidelberg

G. WITTIG
U. SCHÖLLKOPF

ERRATA

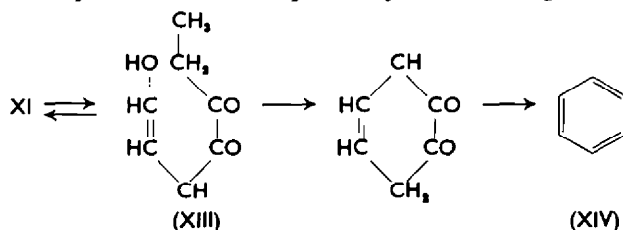
G. OCSKAY und L. VARGHA
Tetrahedron 2, 140-150 (1958).

In line 25 on p. 142 the word "nicht" should be deleted, so that the sentence reads:

"Auf Grund dieser Experimente konnten wir die von uns hergestellten Furyl-ketoximen in zwei Gruppen ordnen, von denen der umlagerbaren die *anti*-Furyl-Konfiguration zugeteilt wurde."

L. VARGHA und G. OCSKAY
Tetrahedron 2, 151-163 (1958).

It is regretted that two errors occurred in the formulae of the above paper. The second equation on p. 153 should be replaced by the following:



The equation deleted from p. 153 should appear at the top of the second group of equations on p. 154. This complete group should then read:

