

HETERO-COPE-UMLAGERUNGEN - V.¹
UNGEWÖHNLICHE META-UMLAGERUNG EINES HETERO-CLAISEN-SYSTEMS

Richard Höfelmeier² und Siegfried Blechert*

Institut für Organische Chemie der Universität Hannover
Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover 1

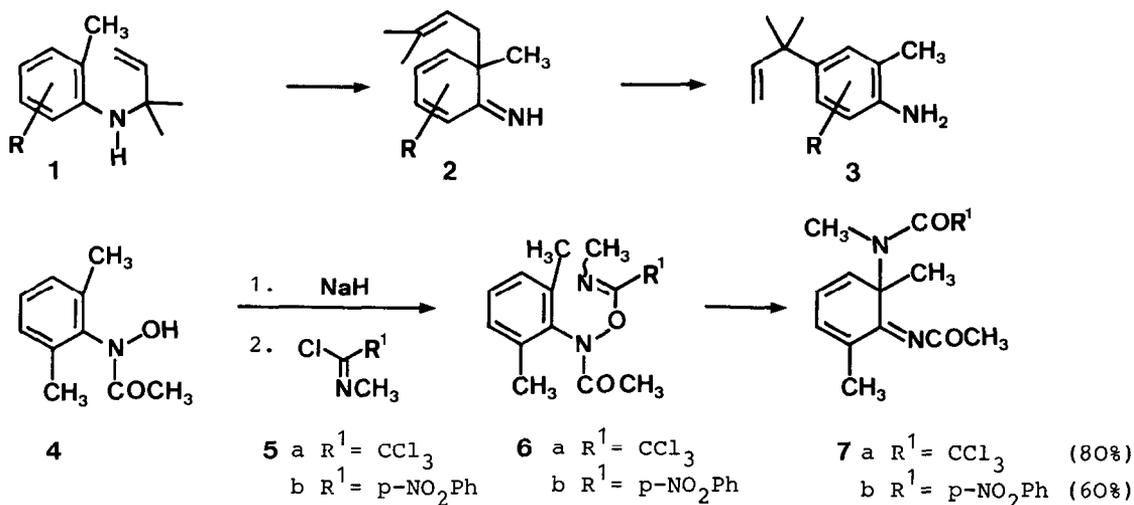
Abstract: The reactions of the sodium salt of 4 with imidoyl chlorides 5 give the olefins 7 via the expected Hetero-Claisen rearrangement. However 2,5-disubstituted hydroxamic acids 8 behave differently. In the reactions with 5b, products of a m-rearrangement are observed.

Claisen³-oder Amino-Claisen-Umlagerungen⁴ orthosubstituierter Phenol- beziehungsweise Anilinderivate könnten grundsätzlich einen allgemeinen Weg zur Überführung von Arenen in linear konjugierte Cyclohexadiene wie z. B. 2 eröffnen. Diese Strategie läßt sich jedoch in der Regel nicht verwirklichen, da unter den für die Umlagerung erforderlichen Bedingungen die Primärprodukte durch eine zweite [3,3]-sigmatrope Umlagerung zu den parasubstituierten Aromaten führen.

Hetero-Claisen-Systeme 6⁵ mit zentraler N-O Bindung verhalten sich anders. Durch eine schwache gut polarisierbare N-O Bindung und die Bildung einer C=O Bindung als wesentliche Triebkraft verlaufen solche Umlagerungen unter sehr milden Bedingungen. Eine zweite Cope-Umlagerung findet nach einem N-O Bindungsbruch nicht statt, so daß über diesen Weg linear konjugierte Cyclohexadieniminderivate⁶ leicht zugänglich sind.

Bei einem exemplarischen Ansatz wurden 0.90 g (5 mmol) Hydroxamsäure 4 in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran mit NaH in das Natriumsalz überführt und bei Raumtemperatur mit 5 mmol Imidoylchlorid 5 versetzt. Nach beendeter Reaktion (2-5h, DC-Kontrolle) goß man den Reaktionsansatz auf Wasser und extrahierte mit CH₂Cl₂. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde 7 durch Flash-Chromatografie⁷ an Kieselgel (Ether) gereinigt. Man erhielt 1.35 g (80 %) 7a mit Schmp. 104°. IR (KBr) : 1680, 1650, 1630, 1360, 1350, 1230 cm⁻¹.
¹H-NMR ([D₆]DMSO) : δ = 1.53 (s, 3H), 1.89 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 3.32 (s, 3H),

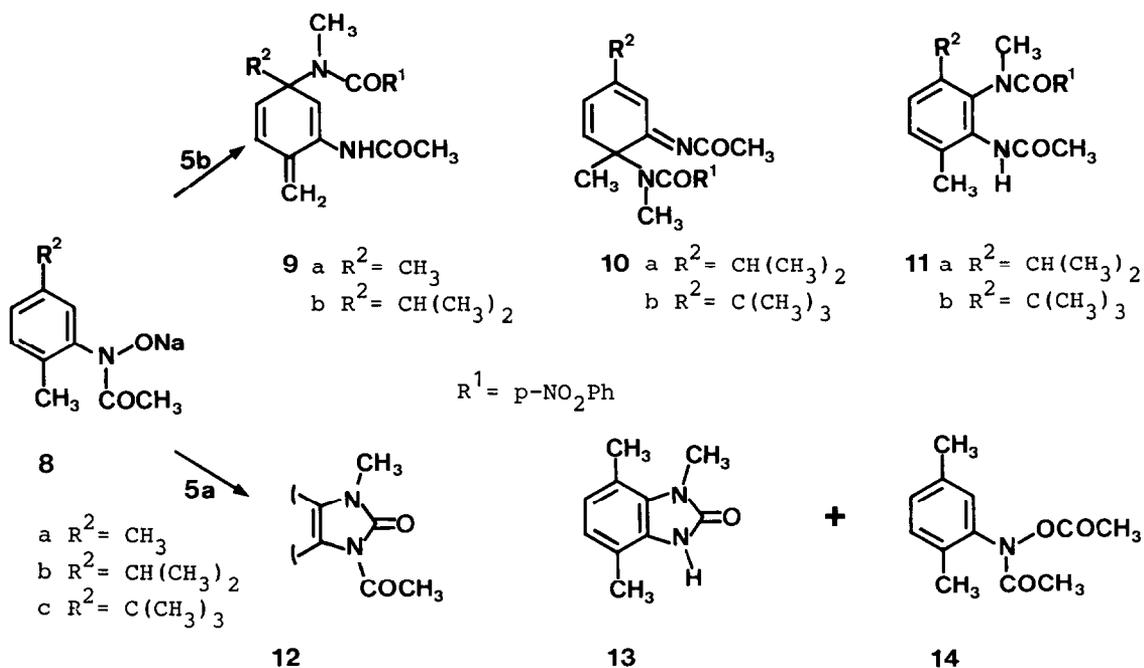
5.96 (d, $J=9.5$ Hz, 1H), 6.18 (dd, $J=9.5$ Hz, $J=6$ Hz, 1H), 6.60 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ = 18.5 (q), 24.1 (q), 26.3 (q), 34.4 (q), 65.9 (s), 93.1 (s), 121.5 (d), 132.0 (s), 132.7 (d), 136.6 (d), 160.0 (s), 162.9 (s), 182.1 (s). MS (70eV, 70°C) : m/z = 336 (M^+ , 10 %), 261 (25), 259 (37), 223 (26), 177 (40), 121 (44), 56 (37), 43 (100).



Im Verlauf von Regioselektivitätsstudien solcher Umlagerungen setzten wir auch die Natriumsalze 2,5-disubstituierter Hydroxamsäuren mit Imidoylchloriden um. Die Reaktion von 8a mit 5b lieferte überraschenderweise nicht das erwartete Cyclohexadienimin, sondern mit 50 - 65 % Ausbeute die auf Kieselgel instabile (rasches Aufarbeiten erforderlich) exo-Methylenverbindung 9a. Der Substituent ist damit also in die meta-Stellung eingetreten. Die Strukturzuordnung erfolgte aufgrund der spektroskopischen Daten sowie dem Vergleich mit denen von 9b.

9a: IR (CHCl_3) : 3280, 1680, 1630, 1530, 1380, 1350 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ = 1.99 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.75 (s, 3H), 5.00 (s, breit, 1H), 5.11 (s, breit, 1H), 5.72 (d, breit, $J=10$ Hz, 1H), 6.36 (dd, $J=10$ Hz, $J=1.5$ Hz, 1H), 7.53 (d, $J=1.5$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J=9$ Hz, 2H), 8.29 (d, $J=9$ Hz, 2H), 9.5 (s, breit, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ 25.2 (q), 26.2 (q), 37.4 (q), 61.3 (s), 112.9 (d), 115.8 (t), 124.0 (d), 128.1 (d), 129.3 (d), 130.9 (d), 135.9 (s), 136.8 (s), 142.5 (s),

149.3 (s), 169.7 (s), 173.9 (s), MS (70eV, 50°C) : m/z = 341 (M⁺, 8 %), (7), 179 (21), 120 (90), 119 (32), 104 (31), 91 (37), 77 (31), 43 (100). Die analoge Umsetzung der Isopropylverbindung **8b** lieferte **9b** (35 %), **10a** (10 %), **11a** (8 %) sowie Spuren des entsprechenden p-Phenylendiamins. Aus **8c** erhielt man lediglich **10b** (35 %) und **11b** (35 %). Der regiochemische Verlauf der Umlagerung ist auch von der Art des verwendeten Imidoylchlorids abhängig. Bei der Umsetzung von **5a** mit **8a** erfolgte eine Hetero-Claisen-Umlagerung in die 6-Stellung und man erhielt dadurch mit 70 % Ausbeute ein Gemisch von **13** und **14**. (Das primär entstehende o-Phenylendiamin kann aufgrund der Fluchtgruppe CCl₃ cyclisieren. **12** acyliert anschließend die noch nicht umgesetzte Hydroxamsäure **8a**.)



Meta-Umlagerungen von Claisen-Systemen sind höchst ungewöhnlich. Meta-Produkte wurden bei lichtinduzierten Reaktionen, die als Mehrstufenprozesse ablaufen, gefunden⁸. Bei unseren Umlagerungen sind keine Photoreaktionen beteiligt. Auch die von Ollis et. al.⁹ publizierten Beispiele sind nicht vergleichbar, da die dort gefundene Sequenz verschiedener sigmatroper Umlagerungen hier nicht ablaufen kann. Wir meinen, daß eine neuartige Umlagerung vorliegt. Für die Bil-

dung der Cyclohexadiene 9 vermuten wir statt einer direkten m-Umlagerung einen mehrstufigen Reaktionsverlauf. Der Weg über eine "normale" Claisenumlagerung und Bildung eines Cyclohexadienimins als Zwischenprodukt ist weitgehend auszuschließen, da unter den Reaktionsbedingungen keine Überführung 9b \rightleftharpoons 10a erfolgt. Auch die Gegenwart von N-Methyl-p-nitro-benzoesäureamid, das als Nucleophil in die 5-Position eintreten könnte, führte nicht zu 9b.

Diese Arbeit wurde mit Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

LITERATUR und ANMERKUNGEN

- ¹ 4. Mitteilung: S. Blechert, Helv.Chim.Acta (eingereicht)
- ² Derzeitige Adresse: TAD, Cuxhaven.
- ³ S.J. Rhoads und N.R. Roulins, Org.React. 22, 1 (1975);
G.B. Bennett, Synthesis 589 (1977).
- ⁴ S. Jolidon und H.-J. Hansen, Helv.Chim.Acta 60, 978 (1977).
- ⁵ R. Höfelmeier und S. Blechert, Angew. Chem. 24, 375 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 370 (1982).
- ⁶ Andere Synthesen z.B.: H.H. Eckhardt und H. Perst, Angew. Chem. 90, 497 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 465 (1978).
- ⁷ W.C. Still, M. Kahn und A. Mitra, J. Org. Chem. 43, 2923 (1978).
- ⁸ H.R. Waespe, H. Heimgartner, H. Schmid, H.-J. Hansen, H. Paul und H. Fischer, Helv. Chim. Acta 61, 401 (1978).
- ⁹ S. Mageswaran, W.D. Ollis, R. Somanathan und I.O. Sutherland, J.Chem.Soc. Perkin Trans. I 893 (1982).

(Received in Germany 29 July 1985)