

Regioselektive Acylaminierung durch Hetero-Cope-Umlagerung**

Von Richard Höfelmeyer und Siegfried Blechert*

Die direkte Aminierung substituierter Arene gelingt in einigen Fällen mit elektrophilen Aminierungsagentien oder durch Umlagerungsreaktionen, bereitet jedoch oft Probleme infolge mangelnder Regioselektivität oder schlechter Ausbeuten^[4]. Wir suchten nun nach einer allgemeiner anwendbaren Methode ohne diese Nachteile. Zur *o*-Alkylierung haben sich vielfach [3,3]sigmatrope Umlagerungen bewährt; entsprechende Hetero-Cope-Umlagerungen zur *o*-Aminierung wurden unseres Wissens jedoch bisher nicht untersucht. Aus Befunden von Sheradsky et al.^[8] und auch Coates et al.^[9] ist zu schließen, daß *N*-Aryl-*O*-vinylhydroxylamine für [3,3]sigmatrope Umlagerungen geeignet sind.

Wir fanden, daß die aus *N*-Phenylhydroxylaminen leicht erhältlichen Hydroxamsäuren 1^[11] gute Edukte für regioselektive Acylaminierungen sind: Die Reaktion der Natriumsalze 2 mit Imidoylchloriden 3 ergibt direkt die *o*-Phenyldiamin-Derivate 6 (1→2: In Tetrahydrofuran mit NaH-Suspension; 2→6: Nach Zusatz von 3 2–6 h Röhren bei Raumtemperatur).

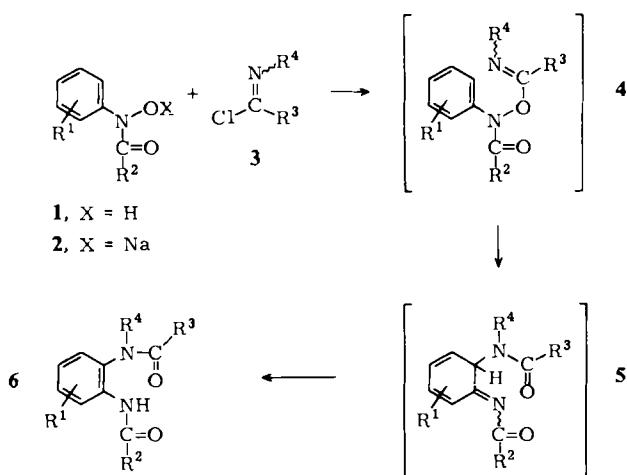


Tabelle 1. Hergestellte *o*-Phenyldiamin-Derivate 6, R³ = *p*-O₂NC₆H₄ (bei 6c: C₆H₅).

R ¹	R ²	R ⁴	Ausb. [%]
6a	H	OCH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃
6b	H	OCH ₂ C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
6c	4-CH ₃	CH ₃	CH ₃
6d	4-CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
6e	4-CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
6f	4-OCH ₃	CH ₃	CH ₃
6g	4-Cl	CH ₃	CH ₃

Die plausiblen Zwischenstufen 4 waren in keinem Fall isolierbar. Bei HPLC-Studien der Reaktion konnten wir jedoch die Bildung eines unpolaren, auch bei -25°C instabilen Produkts beobachten, das sich rasch in 6 umwandelt. Unsere bisherigen Befunde deuten auf eine [3,3]sigmatrope Umlagerung hin, die sich jedoch von der Umlagerung der

[*] Dr. S. Blechert, R. Höfelmeyer

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

[**] Diese Arbeit wurde mit Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen unterstützt.

„Heteroanaloga“ 4, $=\text{O}$ statt $=\text{NR}^4$, und 4, $-\text{SO}_2\text{R}^3$ statt $-\text{C}(\text{NR}^4)\text{R}^3$ ^[12], unterscheidet.

Das vorgestellte Verfahren ermöglicht es somit, ein Aren unter milden Bedingungen regioselektiv mit Acylaminogruppen zu substituieren. Zur Einführung einer Acylanilinogruppe (siehe 6e) ist die Methode noch ungeeignet.

Eingegangen am 2. Juli 1981,
in veränderter Fassung am 22. März 1982 [Z 84]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 934–938

[4] Eine beachtenswerte Ausnahme ist Aminierung von Phenolen mit Phenylselenigsäureanhydrid und Hexamethyldisilazan: D. H. R. Barton, A. G. Brewster, S. V. Ley, M. S. Rosenfeld, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 147.

[8] T. Sheradsky, E. Nov, S. Segal, A. Frank, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1977, 1827.

[9] R. M. Coates, I. M. Said, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2355.

[11] H. Metzger in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*. 4. Aufl., Bd. X/4, Thieme, Stuttgart 1968, S. 192.

[12] D. Gutschke, A. Heesing, *Chem. Ber.* 106 (1973) 2379, zit. Lit.

Metallacyclosulfane: Synthese von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titana(IV)cyclo-tetrasulfane

Von Peter H. Bird, James M. McCall, Alan Shaver* und Upali Siriwardane

(C₅H₅)₂TiS₅^[1a] ist eines der Beispiele für Metallacyclosulfane, d. h. Verbindungen mit MS_x-Ring^[1b], von denen außer Disulfidkomplexen bisher nur Komplexe mit x=4 oder 5 charakterisiert worden waren. Kürzlich synthetisierten wir (C₅H₅)₂ME₅, M=Zr, Hf, E=S, Se, und verglichen die Aktivierungsenergie für die Ringinversion mit derjenigen in (C₅H₅)₂TiS₅^[2a]. Bei Versuchen zur Herstellung analoger Pentamethylcyclopentadienylkomplexe konnten wir nun die ersten Metallacyclotetrasulfane (Me₅C₅)₂MS₃, M=Ti, Zr, isolieren^[2b].

Der TiS₃-Ring in (Me₅C₅)₂TiS₃ ist nicht planar; S(2) ist in Richtung eines Me₅C₅-Ringes verschoben (pseudoaxial). Der Diederwinkel zwischen TiS(1)S(2) und S(1)S(2)S(3) beträgt 49°. Wegen des kurzen TiS(2)-Abstands von 2.77 Å, der sich bei planarem TiS₃-Ring nur auf etwa 3.0 Å verlängern würde, ist eine beträchtliche Wechselwirkung zwischen Ti und S(2) nicht auszuschließen^[3a] (weitere Angaben siehe Fig. 1).

(Me₅C₅)₂TiS₃ und (Me₅C₅)₂ZrS₃ haben temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren. Bei Raumtemperatur wird nur ein Signal für die Methylprotonen beobachtet, das sich beim Abkühlen verbreitert, bei -80 bis -90°C kollabiert und bei noch tieferer Temperatur als doppeltes Signal erscheint (überlappend beim Ti-, aufgelöst beim Zr-Komplex). Diese neuen Signale werden zunächst beim Abkühlen schärfer, bei tieferer Temperatur jedoch wieder breiter und kollabieren; sodann treten beim Ti-Komplex mehrere

[*] Prof. A. Shaver, J. M. McCall

Department of Chemistry, McGill University
801 Sherbrooke Street West, Montreal, Quebec H3A 2K6 (Kanada)

Prof. P. H. Bird, U. Siriwardane

Department of Chemistry, Concordia University
Montreal, Quebec (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde vom National Science and Engineering Research Council of Canada, dem Quebec Department of Education und der Imperial Oil of Canada (A. S.) unterstützt. J. M. M. dankt für ein Noranda Graduate Research Fellowship.

schwache Signale auf ($< -105^\circ\text{C}$). Die Änderungen bei höherer Temperatur schreiben wir der Reorientierung des MS_3 -Ringes („Ring-flipping“^[4]) zu, die schließlich so langsam wird, daß die Me_3C_5 -Protonen in pseudoaxialer und äquatorialer Umgebung aufgelöste Signale ergeben. Die Änderungen bei tiefer Temperatur glauben wir auf die verlangsamte Rotation der Me_3C_5 -Ringe um die Ring-Metall-Achse zurückführen zu können. Die „Ring-flipping“-Barriere beträgt für beide Komplexe $40 \pm 2 \text{ kJ/mol}$, und sie ist kleiner als bei den Pentasulfiden, wobei dort der TiS_5 -Ring eine viel höhere Barriere aufweist als die anderen MS_5 -Ringe.

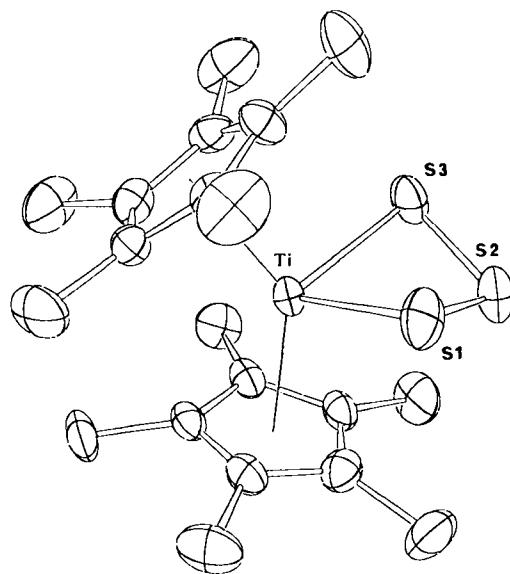


Fig. 1. Struktur von $(\text{Me}_3\text{C}_5)_2\text{TiS}_5$ im Kristall (ORTEP-Zeichnung, Methylprotonen weggelassen). $P2_1/c$, $a = 8.770(8)$, $b = 13.885(6)$, $c = 17.20(1)$ Å, $\beta = 103.75(6)^\circ$. Einkristall-Diffraktometer (Picker FACS-1, Software vom National Research Council of Canada), MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\theta-2\theta$ -Scan, $3.5^\circ < 2\theta < 45^\circ$, 1829 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, direkte Methoden, $R = 5.8\%$. Wichtigste Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (teilweise gemittelt, Werte in eckigen Klammern gelten für $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ ^[3b]): TiS 2.413(4), SS 2.041(5), $(\text{Me}_3\text{C}_5)\text{Ti}(\text{Me}_3\text{C}_5)$ 136.85(3) [$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)$ 133.7], TiS 84.44(9) [94.6], TiSS 76.34(1) [108.00(8)], SSS 105.3(1) [104.9(1)].

Während bei Metallacyclosulfanen des $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ -Systems mit 4A-Metallen sechsgliedrige Ringe am stabilsten sind, bilden sich im $(\text{Me}_3\text{C}_5)_2\text{M}$ -System sogar in Gegenwart von Schwefel im Überschuß nur viergliedrige Ringe.

Eingegangen am 31. März 1981,
in veränderter Fassung am 22. Juli 1981 [Z 90]

[1] a) H. Köpf, B. Block, M. Schmidt, *Chem. Ber.* 101 (1968) 272; b) siehe M. Schmidt, G. G. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 451, zit. Lit.

[2] a) J. M. McCall, A. Shaver, *J. Organomet. Chem.* 193 (1980) C 37 und unveröffentlichte Resultate; b) 0.388 g $(\text{Me}_3\text{C}_5)_2\text{TiCl}_2$ [5] in wasser- und O_2 -freiem Tetrahydrofuran (THF) wurden in eine THF-Lösung von Schwefel (Molverhältnis 1:3/8 S_8) und Li_2S_2 eingetropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur und 10.5 h Erhitzen unter Rückfluß wurde das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit CH_2Cl_2 ($2 \times 25 \text{ mL}$) extrahiert. Der filtrierte Extrakt ergab beim Eindampfen im Vakuum purpurbare Mikrokristalle, nach Umlkristallisieren aus THF/Pentan schwarze Kristalle (Ausb. 55%, $\text{Fp} = 149-152^\circ\text{C}$).

[3] a) Unsymmetrisch gebunden ist der Allylligand in $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiC}_6\text{H}_5$, siehe R. B. Helmholdt, F. Jellinek, H. A. Martin, A. Vos, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 86 (1967) 1263; b) E. F. Epstein, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* 26 (1971) 229.

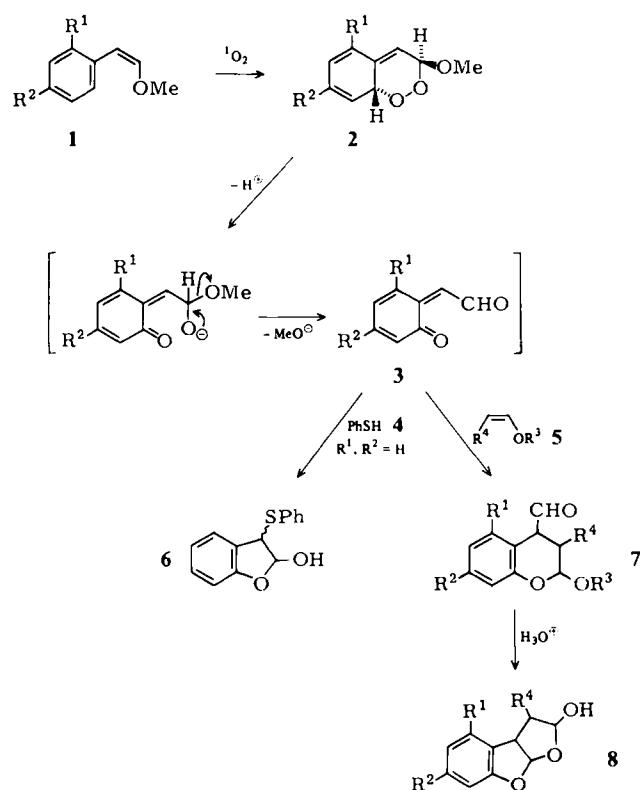
[4] Diese Daten sind ebenfalls mit der Rotation des S_3^{2-} -Liganden nach Art von π -Allylgruppen konsistent.

[5] J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5087.

o-Benzochinon-monoformylmethide durch sensibilisierte Photooxygenierung von *cis*- β -Methoxystyrolen

Von *Masakatsu Matsumoto und Keiko Kuroda**

Das reaktive *o*-Chinonmethid^[1] wird oft als Zwischenstufe durch Dehydratation^[2] oder Pyrolyse^[3] bei hoher Temperatur erzeugt. Vor allem wegen dieser scharfen Bedingungen ist es kaum versucht worden, Chinonmethide zu synthetisieren, die labile funktionelle Gruppen enthalten. Wir berichten über die Gewinnung der neuen *o*-Chinonmethide 3, die eine Formylgruppe am exocyclischen Kohlenstoffatom enthalten, aus cyclischen Peroxiden 2 der *cis*- β -Methoxystyrole 1 unter milden Bedingungen. Diese Chinon-Derivate 3 reagieren mit Enolethern 5 zu 4-Formylchromanen 7, die sich als vielseitige Edukte zur Synthese von Eurobenzofuran-Mycotoxinen eignen.



1	R ¹	R ²	5	R ³	R ⁴	7		
1a	H	H	+	5a	<i>i</i> Bu	H	→	7a
1a	H	H	+	5b	—CH ₂ CH ₂ —		→	7b
1a	H	H	+	5c	Me	Ph	→	7c
1b	H	MeO	+	5a	<i>i</i> Bu	H	→	7d
1c	PhCH ₂ O	MeO	+	5a	<i>i</i> Bu	H	→	7e

Sensibilisierte Photooxygenierung von *cis*- β -Methoxystyrol 1a bei tiefer Temperatur ergibt quantitativ das instabile Endoperoxid 2a^[4a], das bei Raumtemperatur zu einem komplizierten Produktgemisch zerfällt^[4b,c]. In Gegenwart von Isobutylvinylether 5a im Überschuß bildet sich jedoch 4-Formylchroman 7a in 68% Ausbeute^[5]. Wir nehmen an, daß sich 2a zum Chinonmethid 3a und zu Methanol zerstetzt und die Diels-Alder-Addition von 3a an 5a zum Pro-

[*] Dr. M. Matsumoto, K. Kuroda
Sagami Chemical Research Center
Nishi-Ohnuma 4-4-1, Sagamihara, Kanagawa 229 (Japan)