

Regioselektive Acylaminierung durch Hetero-Cope-Umlagerung**

Von Richard Höfelmeier 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*-Phenylendiamin-Derivate **6** (**1**→**2**: In Tetrahydrofuran mit NaH-Suspension; **2**→**6**: Nach Zusatz von **3** 2–6 h Rühren bei Raumtemperatur).

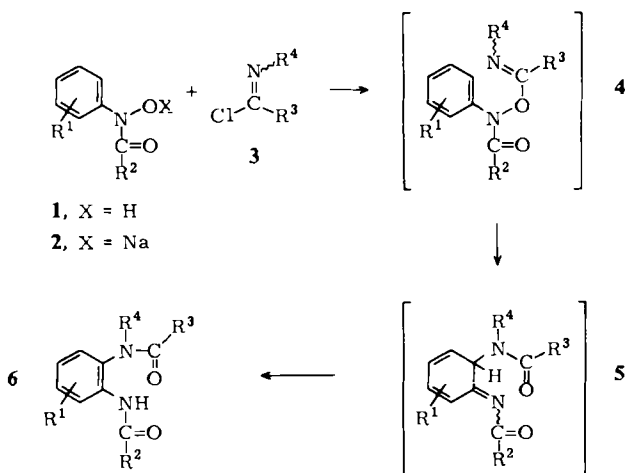


Tabelle 1. Hergestellte *o*-Phenylendiamin-Derivate **6**, R³ = *p*-O₂NC₆H₄ (bei **6c**: C₆H₅).

	R ¹	R ²	R ⁴	Ausb. [%]
6a	H	OCH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	75
6b	H	OCH ₂ C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	80
6c	4-CH ₃	CH ₃	CH ₃	65
6d	4-CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	60
6e	4-CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	15
6f	4-OCH ₃	CH ₃	CH ₃	65
6g	4-Cl	CH ₃	CH ₃	80

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

„Heteroanaloga“ **4**, =O statt =NR⁴, und **4**, —SO₂R³ statt —C(NR⁴)R³^[12], unterscheidet.

Das vorgestellte Verfahren ermöglicht es somit, ein Aren unter milden Bedingungen regioselektiv mit Acylamino-gruppen zu substituieren. Zur Einführung einer Acylanilino-gruppe (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. I* 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. Heising, *Chem. Ber.* 106 (1973) 2379, zit. Lit.

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

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)₂MS₄, 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.

[*] Dr. S. Blechert, R. Höfelmeier
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover

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