

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, LXXVI¹⁾**Regioselektive Cyclocotrimerisierung einer Thiophosphinit-Einheit mit Methylpropinoat**

Ekkehard Lindner*, Cornelius Haase und Hermann August Mayer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

Eingegangen am 28. Mai 1991

Key Words: Cyclocotrimerization / Regioselectivity / Thiophene**Metal-Containing Heterocycles: Preparation, Properties, Reactions, LXXVI¹⁾. – Regioselective Cyclocotrimerization of a Thiophosphinito Unit with Methyl Propynoate**

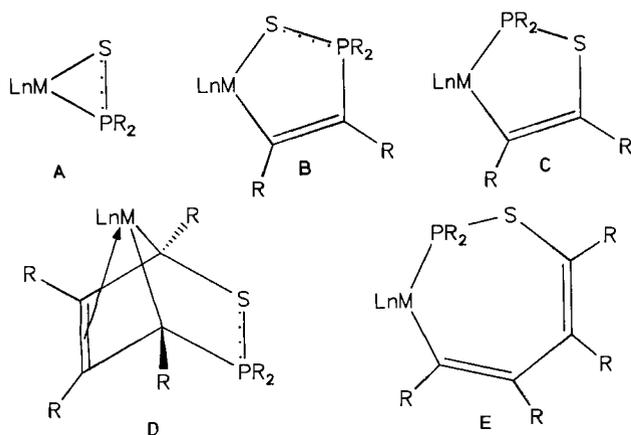
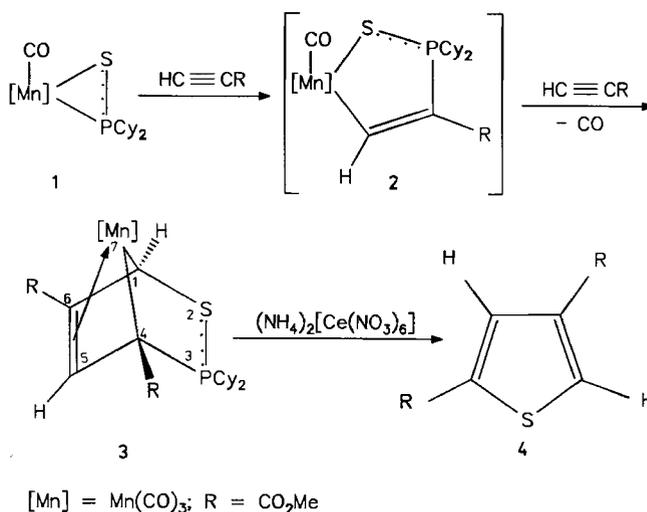
The P=S function of $(\eta^2\text{-PCy}_2\text{=S})\text{Mn}(\text{CO})_4$ (**1**) undergoes a regiospecific cyclocotrimerization with methyl propynoate to give the bicyclic compound **3**. Oxidation of **3** with $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ results in the formation of the thiophene **4**.

Compound **3** was characterized on the basis of MS, IR, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectra and with a 2D-H,C-COSY experiment.

$(\eta^2\text{-Thiophosphinito})$ metall-Komplexe vom Typ A mit 3d-Übergangsmetallen sind geeignete Startverbindungen für die Cyclocotrimerisierung von P=S-Funktionen mit elektronenarmen Alkinen²⁾. In polaren organischen Solventien tritt unter Durchlaufen der Zwischenstufe B Cyclocotrimerisierung zu D ein. In Abhängigkeit von der sterischen Belastung des an den Phosphor gebundenen Substituenten R beobachtet man als Nebenprodukt auch C, das jedoch nicht zu D weiterreagiert. In unpolaren Solventien wird alternativ eine [2 + 2 + 2]-Cycloaddition bevorzugt, die zu E führt. E wandelt sich beim Erwärmen in D um. Aus D lassen sich oxidativ Thiophene und mit protischen Mitteln beim Vorhandensein eines Estersubstituenten in 5-Stellung auch Furane abspalten. Durch Einsatz unterschiedlich substituierter Alkine erhält man verschiedene Substitutionsmuster für Thiophene und Furane³⁾.

das sich jedoch unter den hier erforderlichen Synthesebedingungen nicht fassen läßt (Schema 1). Nach mitteldruckchromatographischer Reinigung erhält man dunkelorangebraunes, in organischen Solventien mittlerer Polarität leicht lösliches **3** als thermisch stabile Verbindung, die bereits bei Raumtemperatur schmilzt. Zusammensetzung und Struktur ergeben sich aus dem Felddesorptions-Massenspektrum, das einen Molekülpeak mit hoher Intensität zeigt, aus der Elementaranalyse sowie den NMR- und IR-Spektren.

Schema 1



In Fortführung unserer Untersuchungen ist uns nun erstmals auch die Cyclocotrimerisierung einer P=S-Einheit mit zwei nur halbseitig aktivierten Alkinen gelungen. $(\eta^2\text{-PCy}_2\text{=S})\text{Mn}(\text{CO})_4$ (**1**) reagiert in siedendem THF in einer regiospezifischen Reaktion mit überschüssigem Methylpropinoat in guter Ausbeute zum Cyclocotrimerisat **3**. Wie aus anderen Beispielen bekannt³⁾, verläuft die Umsetzung über ein Thiophosphamanganacyclopentadien vom Typ B,

Entsprechend einer Struktur vom Typ D weisen die $\text{C}\equiv\text{O}$ -Absorptionsbanden im IR-Spektrum von **3** auf eine faciale $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Stufe hin. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sowie ein 2D-H,C-COSY-Experiment sprechen dafür, daß sich die beiden CO_2Me -Substituenten in 4- und 6-Position von **3** befinden. Die unsymmetrischen Alkine sind damit eine Kopf-Schwanz-Verknüpfung eingegangen. Wegen der räumlichen Nähe der Atome C-4 und C-5 zum Phosphor tritt eine Wechselwirkung mit dem ^{31}P -Kern auf, so

daß die beiden Dubletts im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** eindeutig den Atomen C-4 und C-5 zuzuordnen sind. Der Kohlenstoffkern bei $\delta = 155$ besitzt, wie aus dem 2D-H,C-COSY-Experiment hervorgeht, ein H-Atom, das im ^1H -NMR-Spektrum eine große ^{31}P -Kopplung zeigt. Dies spricht für ein Proton, das sich an einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffkern, entsprechend C-5, befindet. Das bei höherem Feld auftretende Dublett ist dem eine Estergruppe tragenden Ringatom C-4 zuzuordnen. Die beiden Singulets bei höherem und tieferem Feld verteilen sich dann auf C-6 und C-1. An C-1 ist, wie einem 2D-H,C-COSY-Experiment entnommen werden kann, ein Wasserstoffatom gebunden. Dieser H-Kern zeigt keine Kopplung mit demjenigen an C-5. Der große Unterschied in der chemischen Verschiebung von C-5 und C-6 ergibt sich aus der Tatsache, daß eine vinyloge Carbonylverbindung vorliegt.

Die hohe Regioselektivität der Cyclocotrimerisierung zu **3** ist in der elektronischen Struktur des Methylpropinoats begründet. In polaren aprotischen Solventien wie THF wird der basische Charakter des das Wasserstoffatom tragenden C-Atoms so stark erhöht, daß der nucleophile Angriff auf das Manganatom unter Lösung der Mn-P-Bindung erleichtert wird. In unpolaren Medien nimmt die Reaktivität und Selektivität drastisch ab. Damit ist die Insertionsrichtung festgelegt, und es entsteht zunächst der fünfgliedrige Ring **2**. Dieser ist in Gegenwart von überschüssigem Alkin kinetisch so instabil, daß unter CO-Eliminierung sofortige Weiterreaktion zu **3** erfolgt. Die elektronischen Gegebenheiten des Methylpropinoats legen auch die Kopf-Schwanz-Addition der beiden Alkinmoleküle fest. Im Gegensatz zu Methylpropinoat reagiert $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ mit **1** in THF nicht.

Aus **3** gelingt durch Einwirkung von $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ in Benzol/Methanol schon unter sehr milden Bedingungen die Abspaltung des Thiophenes **4**⁴⁾, welches NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Triebfeder der Reaktion ist die Stabilität des aromatischen Fünfringgerüsts. Beim Behandeln von **3** mit Säuren ließ sich kein Furanderivat isolieren, weil dazu der in 5-Stellung erforderliche Estersubstituent fehlt³⁾.

Wir danken der Volkswagen-Stiftung und dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der BASF Aktiengesellschaft und der Schering AG sind wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter gereinigtem Argon durchgeführt. Als Absorber zur Reinigung des Argons diente ein BASF-Katalysator. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und mit Argon gesättigt.

IR: FT-Spektrometer Bruker IFS 48. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker AC 80 (32.391 MHz, ext. Standard 85proz. $\text{H}_3\text{PO}_4/[\text{D}_6]\text{Aceton}$). — ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker AC 80, Bruker AC 250 und Bruker Cryospec WM 400 (Meßfrequenzen 80.13, 250.13 bzw. 400.13, 20.15, 62.896 bzw. 100.62 MHz; int. Standard TMS). — MS (FD): Finnigan MAT 711 A (8 kV, 50°C). — Mikroelementaranalyse: Carlo

Erba 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000. — MPLC-Anlage: Lobar-Fertigsäule Gr. B (310-25 mm) LiChroprep Si 60 (40–63 μm) (Fa. Merck); Duramat-Dosierpumpe der Fa. CFG, UV-Detektor Typ 6 mit Multiplexer 1133 und Schreiber UA 5 der Fa. Isco.

7,7,7-Tricarbonyl-3,3-dicyclohexyl-2 λ^3 -thia-3 λ^5 -phospha-7-mangana- η^2 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-4,6-dicarbonsäure-dimethylester (**3**): Eine Lösung von 653 mg (1.65 mmol) **1** in 50 ml THF wird auf 66°C erwärmt. Gleichmäßig auf 5 h verteilt gibt man zu dieser Lösung in vier Portionen je 225 mg (3.3 mmol) Methylpropinoat. Nach der Umsetzung von **1** wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Anschließend Reinigung erfolgt durch Mitteldruckchromatographie an Kieselgel mit Ethylacetat/Petrolether (60–90°C) (5:15) als Elutionsmittel (2. Fraktion). Die erste Fraktion enthält unumgesetztes **1**. Die chromatographische Reinigung muß zweimal wiederholt werden. Ausb. 566 mg (64%), Schmp. 113.3°C. — IR (cm^{-1} , CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2031, 1967, 1943$ (C=O), 1713 (C=O); (KBr): 1617 (C=C). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 84$ (s). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.80-1.76$ (m, 22 H, $2\text{C}_6\text{H}_{11}$), 3.68 (s, OCH_3), 3.75 (s, OCH_3), 7.54 (d, $^3J_{\text{PH}} = 47.3$ Hz, 5-H), 7.65 (d, $^3J_{\text{PH}} = 2.85$ Hz, 1-H). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 25.1-41.2$ (m, C_6H_{11}), 52.3 (s, OCH_3), 52.5 (s, OCH_3), 90.9 (s, C-6), 117.2 (s, C-1), 130.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 28.6$ Hz, C-4), 155.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 22.0$ Hz, C-5), 164.8 (s, CO_2), 170.0 (s, CO_2). — MS (FD): $m/z = 536$ [M^+].

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{MnO}_7\text{PS}$ (536.5) Ber. C 51.49 H 5.64 Mn 10.24 S 5.98
Gef. C 49.99 H 5.89 Mn 8.95 S 5.82

2,4-Thiophendicarbonsäure-dimethylester (**4**)⁴⁾: 175 mg (0.33 mmol) **3** werden in 50 ml Benzol/Methanol (1:1) bei 25°C mit 378 mg (0.69 mmol) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ versetzt. Nach Beendigung der stürmischen Gasentwicklung entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird in 10 ml Benzol aufgenommen und Unlösliches abfiltriert (P4). Nach erneutem Entfernen des Solvens i. Vak. wird das Thiophen **4** mit Dichlormethan/Ethylacetat (5:1) mitteldruckchromatographisch gereinigt. Nach Entfernen des Elutionsmittels i. Vak. erfolgt Umkristallisation aus Methanol. Ausb. 27 mg (41%), Schmp. 120°C (Lit.⁴⁾ 120). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.88$ (s, 3 H, OCH_3), 3.91 (s, 3 H, OCH_3), 8.17 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 3-H), 8.26 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 5-H) [Lit.⁴⁾ $\delta = 3.87, 3.90, 8.15$ (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz), 8.25 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz)].

CAS-Registry-Nummern

1: 119208-87-6 / **3**: 135075-07-9 / **4**: 6520-81-6 / $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$: 922-67-8

¹⁾ LXXV. Mitteilung: E. Lindner, M. Heckmann, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1715.

²⁾ E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* **39** (1986) 237.

³⁾ E. Lindner, V. Käss, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* **101** (1989) 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 448; E. Lindner, V. Käss, H. A. Mayer, *Chem. Ber.* **123** (1990) 783.

⁴⁾ E. Winterfeldt, H.-J. Dillinger, *Chem. Ber.* **99** (1966) 1558.