

JOM 23786PC

Preliminary Communication

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen

LXXXII *. Cyclocotrimerisierung der P=S-Gruppe mit dem sterisch anspruchsvollen t-Butylpropinoat

Ekkehard Lindner, Cornelius Haase
und Hermann August Mayer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 7. April 1993)

Abstract

The P=S functional group in $(\eta^2\text{-PCy}_2\text{-S})\text{Mn}(\text{CO})_4$ (1) undergoes cyclocotrimerization with t-butyl propynoate to give the isomeric compounds 3a and 3b in a 1:1 ratio. Oxidation of 3a and 3b with $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ gives thiophene 4. Compounds 3a and 3b were characterized by use of MS spectrometry and IR, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H , and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy.

$(\eta^2\text{-Thiophosphinito})$ metall-Komplexe mit 3d-Übergangsmetallen sind geeignete Startverbindungen für die Cyclocotrimerisierung von P=S-Funktionen mit elektronenarmen Alkinen [2,3]. Bei nicht allzu großen Substituenten am Phosphor erfolgt in polaren organischen Solventien im ersten Reaktionsschritt bevorzugt eine Insertion des Alkins in die Metall-Phosphor-Bindung. Die dabei entstehenden Thiaphosphametallacyclopentadiene setzen sich mit einem weiteren Alkinmolekül zu Thiaphosphametallbicycloheptadienen um. Aus diesen lassen sich mit Oxidationsmitteln Thiophene und mit Mineralsäuren Furane abspalten [3,4]. In unpolaren Solventien reagiert die P=S-Gruppe mit zwei Alkinmolekülen in einer [2 + 2 + 2] Cycloaddition zu Thiaphosphametallacycloheptadienen, die sich beim Erwärmen in die thermodynamisch stabileren bicyclischen Systeme umwandeln [3].

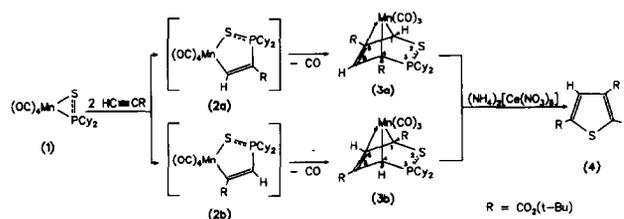
Correspondence to: Prof. Dr. E. Lindner.

* LXXXI. Mitteilung, siehe Lit. 1.

Durch Verwendung von Methylpropinoat konnte die oben beschriebene Cyclocotrimerisierung neuerdings auch auf nur einseitig aktivierte Alkine ausgedehnt werden [5]. In polaren aprotischen Mitteln beobachtet man eine regioselektive Kopf-Schwanz-Verknüpfung der Alkine, wobei der Reaktionsverlauf durch die elektronischen Gegebenheiten des Alkins festgelegt ist. Als Reaktionsprodukt entsteht nur eines der beiden möglichen Thiaphosphamanganabicycloheptadiene (vgl. Struktur 3a in Schema 1).

In Fortführung unserer Untersuchungen wurde nun das sterisch anspruchsvolle t-Butylpropinoat mit einer Thiophosphinitereinheit cyclocotrimerisiert. Dieses Alkin erlaubt einen Vergleich bezüglich der sterischen und elektronischen Kontrolle des oben beschriebenen Reaktionstyps. Das kleinere Methylpropinoat schiebt sich in die Mn-P-Bindung von 1 derart ein, daß das im polaren, aprotischen Lösungsmittel THF negativ aufpolarierte Kohlenstoffatom des Alkins, welches das Wasserstoffatom trägt, das Manganatom nukleophil angreift. Dabei entsteht intermediär der fünfgliedrige Ring vom Typ 2a. Mit t-Butylpropinoat erfolgt die Reaktion nicht mehr regioselektiv. Man erhält etwa ein 1:1-Gemisch der stellungsisomeren Bicyclen 3a und 3b. Dies setzt voraus, daß das Alkin im ersten Reaktionsschritt auf beide mögliche Arten in die Mn-P-Bindung eingeschoben wird. Die dabei gebildeten Thiaphosphamanganacyclopentadiene 2a und 2b sind jedoch in Gegenwart von überschüssigem t-Butylpropinoat kinetisch instabil und reagieren sofort zu 3a und 3b.

Bei der mitteldruckchromatographischen Reinigung erhält man 3a (1. Fraktion) als dunkelgelbes Öl und das Isomer 3b (4. Fraktion) als beigen Feststoff. Sie lösen sich leicht in organischen Solventien mittlerer Polarität. Die Zusammensetzung von 3a und 3b ergibt sich aus den Felddesorptions-Massenspektren und den



Schema 1.

Elementaranalysen. In den IR-Spektren weisen drei C=O-Absorptionen, die bei **3a** im Vergleich zu **3b** nach höheren Wellenzahlen verschoben sind, auf faciale Mn(CO)₃-Anordnung hin. Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von **3a** sind mit denjenigen des Produkts, das durch Cyclocotrimerisierung einer P=S-Einheit mit Methylpropinoat erhalten wurde, vergleichbar [5] (vgl. Tab. 1). Damit ist die Struktur festgelegt.

Das ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **3b** sowie ein 2D-H₂C – COSY-Experiment weisen auf je eine Estergruppe in C1- und C5-Position des Thiaphosphamanganabicycloheptadiengerüsts hin. Somit sind die unsymmetrisch substituierten Alkine wie bei **3a** eine Kopf-Schwanz-Verknüpfung eingegangen, allerdings mit dem Unterschied, daß im primären Reaktionsschritt das C-Atom mit der Estergruppe in Nachbarstellung zum Mangan eintritt. Oxidative Behandlung von **3a** und **3b** in einem Benzol/Methanol-Gemisch führt schon unter sehr milden Bedingungen zur Abspaltung des Thiophens **4** [6]. Triebfeder der Reaktion ist die Stabilität des aromatischen Fünfringgerüsts.

Die beiden im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **3b** vorhandenen Dubletts sind wegen der räumlichen Nähe von C4 und C5 zum Phosphoratom auf eine Kopplung dieser beiden Kohlenstoffatome mit dem ³¹P-Kern zurückzuführen (vgl. Tab. 1). Das bei höherem Feld erscheinende Dublett mit der höheren Wechselwirkungskonstante entspricht C4. Dieses C-Atom trägt das Wasserstoffatom, welches sich im ¹H-NMR-Spektrum bei hohem Feld durch eine große ²J(PH)-Kopplung zu erkennen gibt. Ein bei 91.9 ppm als Singulett auftretendes Signal ist dem Kohlenstoffatom C6 zuzuordnen, an dem sich ebenfalls ein Wasserstoffatom befindet. Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man

bei sehr tiefem Feld ein wegen der ⁴J(PH)-Kopplung zu einem Dublett aufgespaltenes Signal, dessen Lage und Kopplungskonstante typisch sind für ein an C6 befindliches Wasserstoffatom [7]. Das im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum verbleibende Singulett bei 86.8 ppm läßt sich schließlich auf das Gerüstkohlenstoffatom C1 zurückführen. Der große Unterschied in der chemischen Verschiebung von C5 und C6 resultiert aus der Tatsache, daß eine vinyloge Carbonylverbindung vorliegt.

Die elektronischen Gegebenheiten legen wie beim Methylpropinoat die Insertionsrichtung **1** → **2a** fest. Wegen des sterischen Anspruchs des Butylrestes bildet sich die Zwischenstufe **2a** allerdings wesentlich langsamer. Kopf-Schwanz-Addition eines zweiten Alkins liefert dann unter CO-Abspaltung **3a**. Für das Auftreten von **3b** sind eher sterische Faktoren maßgebend. Im Schritt **1** → **2b** erfolgt umgekehrte, elektronisch weniger aber sterisch begünstigte Insertion von HC≡C-CO₂^tBu in die Mn-P-Bindung. Hier drücken die große Cyclohexylsubstituenten die Butylgruppe des Alkins in die ihnen abgewandte Position. Beim Übergang **2b** → **3b** findet dann ebenfalls unter CO-Eliminierung Kopf-Schwanz-Verknüpfung statt. Da **3a** und **3b** etwa im gleichen Verhältnis entstehen, halten sich elektronischer und sterischer Effekt in etwa die Waage.

1. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft-sauerstoff 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.

TABELLE 1. C=O-Valenzschwingungen (cm⁻¹) in den IR-Spektren sowie ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Daten (δ in ppm, Kopplungskonstanten *J* in Hz) von **3a** und **3b**

	3a	3b
IR ^a	2028 vs 1965 s 1942 vs	2006 vs 1934 s 1922 vs
¹ H ^b	7.55 (d, ³ J(PH) 2.84 C1-H) 7.45 (d, ³ J(PH) 48.59, C5-H)	6.43 ^c (d, ⁴ J(PH) 2.75 C6-H) 2.29 ^c (d, ² J(PH) 15.95 C4-H)
¹³ C ^c	155.26 (d, ² J(PC) 22.52, C5) 131.34 (d, ¹ J(PC) 27.61, C4) 116.50 (s, C1) 93.16 (s, C6)	91.87 (s, C6) 86.75 (s, C1) 64.68 (d, ² J(PC) 3.80, C5) 28.02 (d, ¹ J(PC) 45.08, C4)
³¹ P ^d	79.6 (s)	87.8 (s)

^a n-Hexan. ^b DMSO-*d*₆ (77°C, 80.13 MHz, int. Standard auf TMS bezogenes DMSO-*d*₆, δ = 2.49 ppm). ^c CDCl₃. ^d THF.

1.1. 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-di-t-butylester (3a) und 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-1,5-dicarbonsäure-di-t-butylester (3b)

Eine Lösung von 774 mg (1.95 mmol) 1 in 40 ml THF wird auf 66°C erwärmt. Hierzu gibt man 800 mg (6.35 mmol) t-Butylpropinoat. Nach 22 h Umsetzung bei 66°C wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließende Reinigung erfolgt durch Vorsäulen über eine kurze Kieselgelsäule (2 cm) und nachfolgende Mitteldruckchromatographie an Kieselgel mit jeweils Ethylacetat/Petrolether (60–90°C) (1:3) als Elutionsmittel. 3a erscheint dabei als erste, 3b als vierte Fraktion. Beide Substanzen müssen ein zweites Mal chromatographisch gereinigt werden.

3a: Ausbeute 244 mg (20.2%). Gelbes Öl. IR (KBr): 554 (P=S) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 20°C, 250.13 MHz): 0.71–2.5 (m, 22 H, 2 C_6H_{11}); 1.41 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$); 1.44 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C, 62.90 MHz): 25.8–42.6 (m C_6H_{11}); 28.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 82.1 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$); 82.4 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$); 163.9 (s, CO_2); 168.5 (s, CO_2) ppm. Anal. Gef.: C, 55.88; H, 7.44; Mn, 8.35; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 60°C) 620. $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{MnO}_7\text{PS}$ ber.: C, 56.12; H, 6.82; Mn, 8.85%; Molmasse 620.63.

3b: Ausbeute 250 mg (20.8%). Schmp. 32°C. IR (KBr): 528 (P=S) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 20°C, 250.13 MHz): 0.83–2.20 (m, 22 H, 2 C_6H_{11}); 1.49 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$); 1.52 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C, 62.87 MHz): 25.46–39.51 (m, C_6H_{11}); 28.03 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 81.67 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$); 81.90 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$); 168.81 (s, CO_2 an Cl); 170.97 (d, $^3J(\text{PC}) = 6.42$ Hz, CO_2 an C5) ppm. Anal. Gef.: C, 55.58; H, 6.80; Mn, 8.59; S, 5.46; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 60°C) 620. $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{MnO}_7\text{PS}$ ber.: C, 56.12; H, 6.82; Mn, 8.85; S, 5.17%; Molmasse 620.63.

1.2. 2,4-Thiophendicarbonsäuredi(t-butylester) (4) [6]

175 mg (0.28 mmol) 3a oder 3b werden in 50 ml Benzol/Methanol (1:1) bei 25°C mit 398 mg (0.72 mmol) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ versetzt. Nach Beendigung der stürmischen Gasentwicklung entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 10 ml Benzol aufgenommen und Unlösliches abfiltriert (P4). Nach erneutem Entfernen des Solvens im Vakuum wird das Thiophen 4 mit Dichlormethan/Ethylacetat (5:1) mitteldruckchromatographisch gereinigt. Nach

Entfernen des Elutionsmittels im Vakuum wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute 30 mg (37.7%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 20°C, 250.13 MHz): 1.50 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.51 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 7.94 (d, $^4J(\text{HH}) = 1.33$ Hz, C3-H); 8.05 (d, $^4J(\text{HH}) = 1.33$ Hz, C5-H) ppm. Gef.: (FD-MS, 34°C) 284 [M^+]. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ ber.: Molmasse 284.38.

1.3. IR-, NMR-, Massenspektren, Mikroelementaranalysen und MPLC-Anlage

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 250 (Meßfrequenzen 80.13, bzw. 250.13, int. Standard auf TMS bezogenes CHCl_3 , $\delta = 7.24$, 20.15 bzw. 62.87 MHz, int. Standard auf TMS bezogenes CDCl_3 , $\delta = 77.0$ ppm). MS (FD): Finnigan MAT 711 A (8 kV, 34°C bzw. 60°C). Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000. MPLC-Anlage: Lobar-Fertisäule Gr. B (310–25 mm) LiChroprep Si 60 (40–63 μm) (Fa. Merck); Pumpe der Firma Knauer Typ 6400, Knauer UV-Filterphotometer Typ 9700 ($\lambda = 254$ nm) und 1-Kanal-Schreiber Typ 4100.

Dank

Wir danken der Volkswagenstiftung und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Der BASF Aktiengesellschaft und der Schering AG sind wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien zu Dank verpflichtet. Dr. Johann Jauch, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, danken wir für die Überlassung von t-Butylpropinoat.

Literatur

- 1 LXXXI. Mitteilung: E. Lindner, P. Fisahn, R. Fawzi und M. Steimann, *Z. Naturforsch., Teil B*, 47 (1992) 1798.
- 2 E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 39 (1986) 237.
- 3 E. Lindner, V. Käss, W. Hiller und R. Fawzi, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 460; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 448; E. Lindner, V. Käss und H.A. Mayer, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 783.
- 4 E. Lindner, K.E. Frick, M. Stängle, R. Fawzi und W. Hiller, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 53.
- 5 E. Lindner, C. Haase und H.A. Mayer, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1985.
- 6 E. Winterfeldt und H.-J. Dillinger, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1558.
- 7 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 41.