

JOM 24135PC

Preliminary Communication

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen

LXXXVI *. Cobalt-induzierte Synthese eines Thiadiphosphols

Ekkehard Lindner, Tilman Schlenker und Cornelius Haase

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

(Eingegangen den 17. August 1993)

Abstract

3,5-Di-tert-butyl-1-thia-2,4-diphosphole (3) has been formed by insertion of ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ (2) into the P=S bond of the $(\eta^2\text{-thiophosphinito})\text{cobalt}$ complex $(\text{OC})_2\text{Ph}_3\text{PCo}(\eta^2\text{-PEt}_2\text{-S})$ (1), followed by [2+2] cycloaddition of the resulting intermediate $(\text{OC})_2\text{Ph}_3\text{PCoPEt}_2\text{-P}=\text{C}({}^t\text{Bu})\text{-S}$ with a second phosphoalkyne 2 and elimination of the $(\text{OC})_2\text{Ph}_3\text{PCoPEt}_2$ fragment.

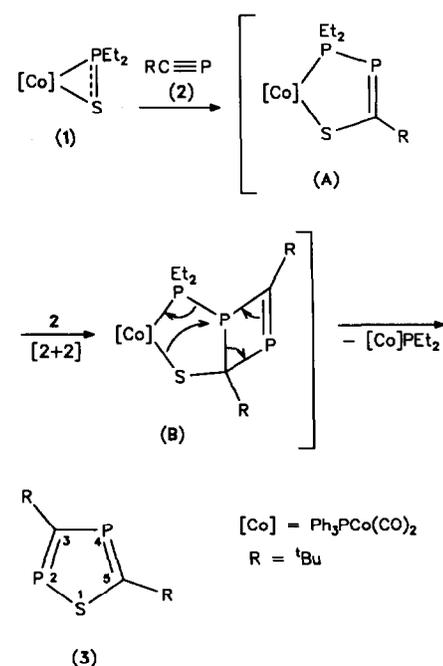
Key words: Cobalt; Thiadiphosphole

Neben Alkinen haben sich Heteroalkine, insbesondere Phosphaacetylene in den letzten Jahren zu wichtigen Bausteinen für die metallinduzierte Synthese organischer Verbindungen entwickelt [2,3]. Vor kurzem wurde erstmals das Verhalten der $\text{R}_2\text{P}=\text{S}$ -Funktion gegenüber ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ geprüft, von denen erstere mit elektronenarmen Alkinen zu Cyclooligomerisierungen [4] tendieren und letzteres zu [2+2] Cycloadditionen [2] neigt. Die Kombination dieser beiden Spezies unterschiedlicher Reaktivität eröffnete einen neuen Zugang zu schwefel- und phosphorhaltigen Heterocyclen. Bei der Einwirkung von ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ auf den $(\eta^2\text{-Thiophosphinito})\text{mangan-Komplex}$ $(\text{OC})_4\text{Mn}(\eta^2\text{-S}=\text{PCy}_2)$ erhält man in guten Ausbeuten ein 1-Thia-2,4-diphosphol [5]. In der Literatur sind bisher drei fünfgliedrige Heterocyclen mit diesen Gerüstatomen beschrieben [6]. Nur im Falle der Umsetzung von Lithium(bis(trimethyl-

silylphosphid) mit Kohlenstoffdisulfid ließ sich gezielt ein Thiadiphosphol mit je einem SiMe_3 - und SSiMe_3 -Substituenten aufbauen [7]. Diphenyl- [8] und das Bis(trimethylsiloxy)-1-thia-2,4-diphosphol [9] bilden sich nur als Nebenprodukte in unübersichtlichen Reaktionen. Wir waren daher an der Frage interessiert, ob außer Mangan auch andere 3d-Metalle befähigt sind, eine Thiadiphosphol-Synthese zu vermitteln.

Setzt man den $(\eta^2\text{-Thiophosphinito})\text{cobalt-Komplex}$ 1 mit einem sechsfach molaren Überschuß des Phosphaalkins 2 um, so erhält man nach mitteldruckchromatographischer Aufarbeitung ein farbloses Öl, bei dem es sich um das 3,5-Di-tert-butyl-1-thia-2,4-diphosphol (3) handelt (Schema 1). Die nur bedingt luftstabile, zur Polymerisation neigende Verbindung löst sich in allen gängigen organischen Solventien und besitzt einen unangenehmen Geruch. Unter Schutzgas unterhalb -30°C hält sie sich monatelang. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus dem elektronenstoßinduzierten Massenspektrum.

Charakteristisch für den Heterocyclus 3 ist das ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum [5] in n-Hexan (-30°C) mit



Schema 1.

Correspondence to: Prof. Dr. E. Lindner.

* LXXXV. Mitteilung siehe Lit. 1.

zwei stark tieffeldverschobenen Dubletts bei 251.4 und 263.6 ppm mit einer $^2J(\text{PP})$ -Kopplung von 49.9 Hz.

Ein möglicher Weg für die Bildung von **1** ergibt sich aus Schema 1. In einem primären Schritt wird das Phosphaalkin **2** in die P-S-Bindung von **1** inseriert. Dabei entsteht vermutlich das cyclische Intermediat **A** mit P-P-Kontakt, welches mit dem ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni-Fragment bereits bekannt und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden ist [10]. Im FD-Massenspektrum der Reaktionslösung von **1** und **2** in Toluol taucht bei m/z 598 ein Molekülpeak auf, der als Indiz für das vorübergehende Auftreten von **A** gewertet werden kann. Die Insertionsrichtung wird elektronisch und sterisch gesteuert. Im Phosphaalkin **2** besitzt das Phosphoratom eine positive, das Kohlenstoffatom dagegen eine negative Partialladung [2]. In (η^2 -Thiophosphinito)metall-Komplexen trägt der Schwefel eine positive, der Phosphor dagegen eine negative Partialladung, die durch Substituenten mit $+I$ -Effekt sogar noch verstärkt werden kann [4]. Der Fall des umgekehrten, elektronisch nicht favorisierten Einschubs unter Ausbildung eines $\text{Co-S-P}=\text{C}(\text{tBu})\text{-PEt}_2$ -Gerüsts würde die Annäherung zweier sterisch stark belasteter Gruppen bedeuten, der durch die vorgegebene Insertionsrichtung ausgewichen wird. Das Intermediat **A** unterliegt mit weiterem Phosphaalkin **2** einer Cycloaddition zu **B**, welches unter Abspaltung des Metallfragments den Heterocyclus **3** liefert.

1. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer gereinigten Argonatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und mit Argon gesättigt. Die Synthese des (η^2 -Thiophosphinito)cobalt-Komplexes **1** und des Phosphaalkins **2** erfolgte nach Literaturvorschriften [11,12].

1.1. 3,5-Di-tert-butyl-1-thia-2,4-diphosphol (**3**)

Zu einer Lösung von 500 mg (1.0 mmol) **1** in 50 ml Toluol fügt man 600 mg (6.0 mmol) **2** und rührt fünf d bei 25°C. Das Lösungsmittel wird bei ca. 50 mbar vorsichtig entfernt, der Rückstand in 100 ml n-Hexan

suspendiert, filtriert (P4) und mit n-Hexan mittel-druckchromatographisch gereinigt. 1. Fraktion. Ausbeute 17 mg (7%). Schmp. 8–10°C. Anal. Gef.: C, 51.85, H, 6.98; Molmasse massenspektrometr. (EI-MS, 200°C, 70 eV), 232.1 [M⁺]. C₁₀H₁₈P₂S ber.: C, 51.71; H, 7.81%; Molmasse 232.2.

1.2. NMR- und Massen-Spektrum, Mikroelementaranalysen und Mitteldruck-Chromatographieanlage

$^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: Bruker WP 80 (32.391 MHz, ext. Standard 1 proz. H₃PO₄/(CD₃)₂CO); EI-Massenspektrum: Finnigan TSQ 70; Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106; Mitteldruck-Chromatographieanlage: Knauer HPLC Pumpe 64, UV Photometer, Merck Lobar[®] Fertigsäule, Größe C (550–37), LiChroprep[®] Si 60 (40–63 µm).

Dank

Wir danken der Volkswagen-Stiftung, dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 E. Lindner, T. Schlenker, R. Fawzi und M. Steimann, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2 M. Regitz, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 191.
- 3 M. Regitz, in D. Enders, H.-J. Gais und W. Keim (Hrsg.) *Organic Synthesis via Organometallics*, Vieweg, Braunschweig, 1993, S. 93.
- 4 E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 39 (1986) 237.
- 5 E. Lindner, C. Haase, H.A. Mayer, M. Kemmler, R. Fawzi und M. Steimann, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1521; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- 6 A. Schmidpeter und K. Karaghiosoff, in M. Regitz und O.J. Scherer, (Hrsg.) *Multiple Bonds and low Coordination in Phosphorous Chemistry*, 1. Aufl. Thieme, Stuttgart, 1990, S. 279.
- 7 R. Appel und R. Moors, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 570; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 567.
- 8 G. Märkel und W. Hölzl, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 4535.
- 9 K. Karaghiosoff und A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur*, 36 (1988) 217.
- 10 E. Lindner, A. Nothdurft, R. Fawzi und C. Maichle, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 213.
- 11 E. Lindner, K.E. Frick, R. Fawzi, W. Hiller und M. Stängle, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1075.
- 12 W. Rösch, U. Hees und M. Regitz, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1645.