

Durch gelchromatographische Reinigung sind also erstmals analytisch reine wasserlösliche TPPTS-Komplexe systematisch zugänglich geworden, so daß fehlende Flüchtigkeit und mangelnde Kristallisierungsneigung dieser Verbindungen keine Probleme mehr sind. Mit reinen Substanzproben ist jetzt auch die Wirkungsweise solcher Verbindungen als Katalysatoren schlüssiger klarbar.

Experimentelles

- a) Reinigung von TPPTS: Eine TPPTS-Rohlösung (in H_2O) aus der TPP-Sulfonierung mit nachgeschalteter Amin-Extraktion [6] enthält ca. 30 Gew.-% TPPTS. Zur Reingewinnung werden 50 mL Lösung auf eine Sephadex-G-15-Säule aufgetragen ($f = 95$, $d = 4\text{ cm}$). Bei einer Fließgeschwindigkeit von $54\text{ mL cm}^{-2}\text{ h}^{-1}$ erhält man fünf Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 330\text{ nm}$, und Brechungsindex-Detektion) nach 85, 123, 159, 201 bzw. 268 min. Die vierte Fraktion enthält reines TPPTS (als Trihydrat nach Trocknen im Ölumpenvakuum bei Raumtemperatur). ^{31}P -NMR (D_2O , $5^\circ C$): $\delta = -5.3$. Korrekte Analyse (C, H, O, P).
- b) 2: Eine Lösung von 260 mg (1 mmol) $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ in 20 mL H_2O wird nach Zugabe von 10 mmol TPPTS in 10 mL H_2O ca. 40 h bei Raumtemperatur gerührt. Die 1, 2, TPPTS, TPPTS-Oxid (Phosphanoxid) und $[Rh(\mu-\text{OH})(TPPTS)_2]$ enthaltende Lösung wird an Sephadex G-15 säulenchromatographiert, wobei man das chlorfreie 2 (Nonahydrat) in 92 % Ausbeute als rotes Glas erhält. Korrekte Analyse (C, H, O, P, Rh, S). ^{31}P -NMR (109.3 MHz, D_2O , $21^\circ C$): $\delta = 35.2$ [dd; $^1J(Rh, P_A) = 144\text{ Hz}$], 53.5 [dt; $^1J(Rh, P_B) = 195$, $^2J(P, P) = 41\text{ Hz}$]. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1220 (sh, vs), 1196 (vs), 1038 (vs), 787 (m), 624 (m), 527 (s).
- c) Hydroaminierung von Isopren: In einem 100 mL-Laborautoklaven werden eine Lösung von 120 mg (0.08 mmol) *cis*- $[PtCl_2(TPPTS)_2 \cdot 6H_2O]$ [8b] in 6 mL H_2O , 8.16 g (0.12 mol) Isopren und 5.86 g (80 mmol) Diethylamin vorgelegt. Anschließend erwärmt man 2 d auf $80^\circ C$. Nach Abkühlen und Phasentrennung isoliert man aus der organischen Phase 70 % 6a, 21 % 6b und 8 % *N,N*-Diethylaminodimethyloctadiene (Charakterisierung durch GC/MS, GC/IR und 1H -NMR nach Produktisolierung); Amin-Umsatz 99 %.

Eingegangen am 10. Oktober,
veränderte Fassung am 27. November 1989 [Z 3589]

- [1] a) E. G. Kuntz, Fr. Pat. 2314190 (20. Juni 1975) Rhône Poulen; b) CHEMTECH 1987, 570; DBP 2700904 C2 (20. Oktober 1983), Rhône Poulen.
- [2] Weitere Arbeiten: a) C. Larpent, R. Dabard, H. Patin, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2922; b) C. H. Larpent, H. Patin, *J. Appl. Organomet. Chem.* 1 (1987) 529; c) P. Kalck, P. Escaffre, F. Serein-Spirau, A. Thorez, B. Beson, V. Colleuille, R. Perron, *New J. Chem.* 12 (1988) 687; d) H. Bahrmann, H. Bach, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 611; e) W. A. Herrmann, unveröffentlicht; Dtsch. Pat. Anm. P 3921295.5 (29. Juni 1989), DE 3822036 (23. Juni 1989), Hoechst AG; f) I. T. Horvath, R. V. Katsrup, A. A. Oswald, E. J. Mozeleski, *Catal. Lett.* 2 (1989) 85.
- [3] K. Weissermel, H.-J. Arpe: *Industrielle organische Chemie*, 3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988, S. 142.
- [4] Neuerdings werden wasserlösliche sulfonierte chirale Phosphane als Liganden in der enantioselektiven Katalyse erprobt: a) F. Alario, Y. Amrani, Y. Colleuille, T. P. Dang, J. Jenck, B. Morell, D. Sinou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 202; b) Y. Amrani, L. Lecomte, B. Sinou, J. Bakus, I. Toth, B. Heil, *Organometallics* 8 (1989) 542; J. *Organomet. Chem.* 370 (1989) 277.
- [5] a) C. Larpent, H. Patin, *J. Mol. Catal.* 44 (1988) 191; b) G. Schmid, A. Lehnert, *Angew. Chem.* 101 (1989) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 780.
- [6] B. Cornils, EP 0107006 (2. Mai 1984), Ruhrchemie AG.
- [7] C. Larpent, R. Dabard, H. Patin, *New J. Chem.* 12 (1988) 907. Auf die Problematik der Abtrennung von anderen Reaktionsprodukten bei der Herstellung von TPPTS-Metall-Komplexen ist wiederholt hingewiesen worden: [2c] sowie B. Fontal, J. Orlewski, C. C. Santini, J. M. Basset, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4322.
- [8] a) W. A. Herrmann, J. A. Kulpe, H. Bahrmann, W. Konkol, unveröffentlicht; b) H. Kellner, *Dissertation*, Technische Universität München 1989.
- [9] Chromatographie an Sephadex G-15; farbloses, etwas lichtempfindliches Pulver, Ausbeute 90 %. ^{31}P -NMR (D_2O/C_2H_5OH , $-30^\circ C$): $\delta = 8.9$ [dd; $^1J(^{107}Ag, ^{31}P) = 314$, $^1J(^{109}Ag, ^{31}P) = 358\text{ Hz}$]. Korrekte Analyse (C, H, Ag, Na, O, P, S).

Einfache Synthese von 3-(ω -Halogenalkyl)thiophenen als Grundbausteine für funktionalisierte Thiophene und Polythiophene **

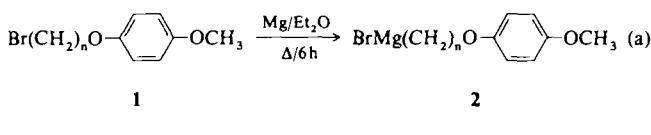
Von Peter Bäuerle*, Frank Würthner und Stephan Heid

Professor Franz Effenberger zum 60. Geburtstag gewidmet

3-Alkylthiophene mit einer endständigen Austrittsgruppe in der Alkylkette sind zentrale Zwischenstufen zur Synthese funktionalisierter 3-Alkyl- und Poly(3-alkylthiophene), die derzeit intensiv untersucht werden^[1]. Die Verknüpfung monomerer Thiophene zu konjugierten Polymeren erfolgt in 2- und 5-Position^[2], so daß die kovalente Anbindung von funktionellen Gruppen über Alkylketten in 3- (und 4-) Stellung möglich ist. Funktionalisierte 3-Alkylthiophene waren bisher oft nur sehr aufwendig durch sukzessive Kettenverlängerung aus 3-Methylthiophen^[3] oder 3-(2-Hydroxyethyl)thiophen^[4] zugänglich, und solche mit kurzer Alkylkette lassen sich nur schwer polymerisieren^[4a].

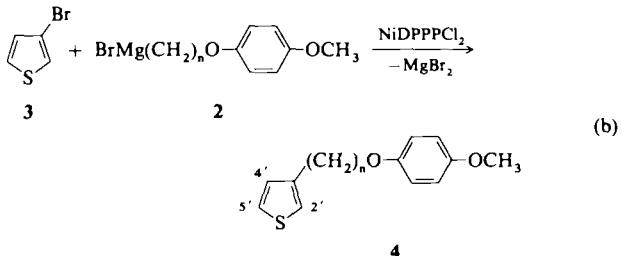
Wir konnten jetzt 3-Alkylthiophene mit einem endständigen Halogensubstituenten und Alkylkettenlängen $n \geq 4$, die als Grundbausteine zur Herstellung von ω -funktionalisierten 3-Alkyl- und Poly(3-alkylthiophenen) verwendet werden können^[5], auf einfache Weise synthetisieren.

Da 3-Lithiothiophen nur eingeschränkt in Alkylierungsreaktionen verwendet werden kann^[6], boten sich zur Synthese von 3-Alkylthiophenen Nickel-katalysierte Grignard-Kupplungen^[7] mit 3-Bromthiophen, das nach neueren Verfahren gut zugänglich ist^[8], und Alkylmagnesiumbromiden an. Die direkte Übertragung dieser Reaktion auf α,ω -Dihalogenalkane führt jedoch nicht zu den benötigten Mono-Grignard-Verbindungen^[9]. Dagegen lassen sich die aus α,ω -Dihalogenalkanen und Hydrochinonmonomethylether (HCM) einfach herstellbaren endständig substituierten ω -(*p*-Methoxyphenoxy)alkylbromide 1^[10] leicht mit Magnesium in die entsprechenden Grignard-Verbindungen 2 überführen [Gl. (a)].



Die Verbindungen **1a–e** ($n = 4–6, 8, 10$) werden nahezu quantitativ zu **2a–e** grignardierte (GC-Kontrolle), während 3-(*p*-Methoxyphenoxy)propylbromid **1** ($n = 3$)^[10d] bei der Umsetzung mit Magnesium wie 1,3-Dihalogenpropane unter Eliminierung Cyclopropan bildet^[11].

Die Nickel-katalysierte Grignard-Kupplung mit 3-Bromthiophen **3** und den Alkylmagnesiumbromiden **2a–e** mit 0.1–1 Mol-% NiDPPPCl₂^[12] als Katalysator in siedendem Ether [Gl. (b)] führt zu den bislang nicht bekannten endstän-



[*] Dr. P. Bäuerle, F. Würthner, S. Heid
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Thiophene, 1. Miteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung (AZ I/61 584), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG (Überlassung von 3-Bromthiophen) gefördert. Wir danken Dr. A. Bandi (Universität Stuttgart) für die GC/MS (EI)-Analysen.

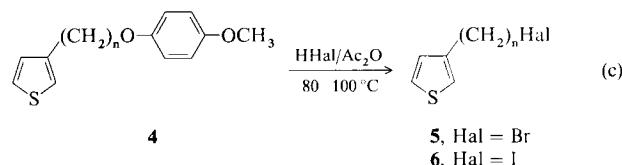
dig geschützten 3-[ω -(*p*-Methoxyphenoxy)alkyl]thiophenen **4**, die nach einmaliger Umkristallisation in 63–81% Ausbeute als farblose Feststoffe analysenrein anfallen^[1,3] (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ergebnisse der Nickel-katalysierten Grignard-Kupplung von **3** mit den Alkylmagnesiumbromiden **2a–e** zu den endständig HCM-geschützten Thiophenen **4** und deren Etherspaltung mit Halogenwasserstoffsäure zu den 3-(ω -Bromalkyl)thiophenen **5** oder 3-(ω -Iodalkyl)thiophenen **6**.

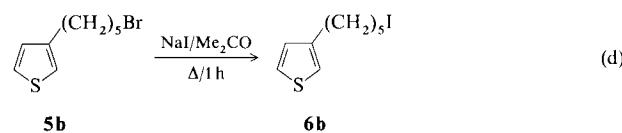
n	4		Ausb. [%]	Kp bei 10^{-3} Torr [°C]	5		Ausb. [%]	Kp bei 10^{-3} Torr [°C]
	Ausb. [%]	Fp [°C]			Ausb. [%]	Kp bei 10^{-3} Torr [°C]		
a	4	76 [a, b]	34–35	51 [c]	60–65	60	70	
b	5	81 [b]	52	75	80	64	80	
c	6	79	41	76	90	68	100	
d	8	63	30–31	70	105	59	115	
e	10	70	48–49	73 [d]	120	70 [e]	135	

[a] Drei isomere Butene als Nebenprodukte durch GC/MS (EI) identifiziert: *m/z* 56 (M^+). [b] 1.5% 1,(2n)-Bis(*p*-methoxyphenoxy)alkan als Nebenprodukt isoliert. [c] 10% 4,5,6,7-Tetrahydrobenzo[b]thiophen als Nebenprodukt isoliert. [d] Zusatz von 5 Mol-% Hexadecyltrimethylphosphoniumbromid. [e] Zusatz von 5 Mol-% Methyltriphenylphosphoniumiodid.

Zur Abspaltung der HCM-Schutzgruppe in den Thiophenen **4** erwies sich von den zahlreichen Etherspaltungsmethoden^[1,4] die mit Halogenwasserstoffsäure/Acetanhydrid^[10,14] als am besten geeignet. Die Thiophene **4** konnten auf diese Weise direkt und – mit Ausnahme von **4a** – frei von Nebenprodukten in die 3-(ω -Bromalkyl)thiophene **5** und die 3-(ω -Iodalkyl)thiophene **6** überführt werden [Gl. (c)]. Die



besten Ausbeuten ergaben sich bei **5** mit HBr/Ac₂O bei 100 °C/20–25 h und bei **6** mit HI/Ac₂O bei 80 °C/15–25 h. Durch Zugabe von Phasentransfer-Katalysatoren kann die Zeit für die Etherspaltung der längerkettigen Homologen, die zunehmend schlechter löslich werden, in den angegebenen Grenzen gehalten werden. Nach Abtrennen des gleichzeitig entstehenden Hydrochinons und chromatographischer oder destillativer Aufarbeitung wurden die Halogenide **5** und **6** analysenrein in 51–76% Ausbeute isoliert^[1,5] (Tabelle 1). Die 3-(ω -Iodalkyl)thiophene **6** sind auch durch Finkelstein-Reaktion^[10] aus den Bromiden **5** erhältlich, wie an der Umsetzung des Bromids **5b** zum Iodid **6b** (85% Ausbeute) gezeigt werden konnte [Gl. (d)].



Mit der hier beschriebenen Methode lassen sich die – mit Ausnahme von **6a**^[4b] – bislang nicht bekannten endständig Brom- und Iod-substituierten 3-Alkylthiophene **5** bzw. **6** mit frei wählbarer Kettenlänge $n \geq 4$ aus 3-Bromthiophen **3** in zwei Schritten synthetisieren.

Allgemeine Arbeitsvorschriften

4: Zu 3.16 g (0.13 mol) Magnesiumspänen in 10 mL wasserfreiem Ether werden 0.125 mol **1** in 40 mL Ether unter Inertgas getropft. Anschließend wird die

Mischung 5 h zum Sieden erhitzt. Die Grignard-Lösung von **2** wird über Kanülen in eine zweite Apparatur transferiert und bei 0 °C zu 70 mg (0.1 Mol-%) NiDPPPCl₂ und 17.2 g (0.106 mol) **3** innerhalb 1 h getropft. Die Reaktionsmischung wird anschließend 12–15 h zum Sieden erhitzt, dann mit 40 mL 1 N HCl und 150 mL Eiswasser hydrolysiert und mit mehreren Portionen Ether ausgeschüttelt. Nach Neutralwaschen und Trocknen der vereinigten organischen Phasen und Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein gelblich-weißer Feststoff, der nach Umkristallisation aus *n*-Hexan oder Methanol analysenreines **4** ergibt.

5: Zu 0.02 mol **4** wird unter Inertgas eine Mischung aus 20.2 g (0.12 mol) HBr (48%) und 20.2 g (0.198 mol) Acetanhydrid gegeben und das Reaktionsgemisch 20–25 h auf 100 °C erwärmt. Nach Verdünnen mit Wasser wird mehrmals mit Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO₃-Lösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wird ein gelb-braunes Öl erhalten, aus dem Hydrochinon durch Zugabe eines *n*-Hexan/Ether-Gemisches ausgefällt wird. Nach dem Filtrieren wird die Lösung auf eine kurze Kieselgelsäule gegeben und mit Hexan eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt **5** meist schon analysenrein als farbloses Öl zurück, das zur weiteren Reinigung im Kugelrohr destilliert werden kann.

6: Zu 0.02 mol **4** wird unter Inertgas eine Mischung aus 26.9 g (0.12 mol) frisch destillierter HI (57%) und 20.2 g (0.198 mol) Acetanhydrid gegeben und das Reaktionsgemisch 15–25 h auf 80 °C erwärmt. Nach Verdünnen mit Wasser wird mehrmals mit Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden dann mit einer Thiosulfatlösung entfärbt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für **5** beschrieben.

Eingegangen am 25. Oktober 1989 [Z 3609]

- [1] F. Garnier, *Angew. Chem. Adv. Mater.* 101 (1989) 529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* 28 (1989) 513; *Adv. Mater.* 1989, 117.
- [2] G. Tourillon in T. Skotheim (Hrsg.): *Handbook of Conducting Polymers*, Bd. 1, Marcel Dekker, New York 1986, S. 293ff.
- [3] a) P. Cagniant, G. Merle, D. Cagniant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 308; b) C. F. Shu, M. S. Wrighton, *ACS Symp. Ser.* 378 (1988) 408.
- [4] a) P. Audebert, G. Bidan, M. Lapkowski, D. Limousin in M. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth (Hrsg.): *Electronic Properties of Conjugated Polymers / Springer Ser. Solid State Sci.* 76 (1987) 366; b) Y. Ikenoue, N. Uotani, A. O. Patil, F. Wudl, A. J. Heeger, *Synth. Met.* 30 (1989) 305.
- [5] P. Bäuerle, K.-U. Gaudl, *Adv. Mater.* 2 (1990), Nr. 4.
- [6] z. b. a) W. Baarschers, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 3056; b) S. Gronowitz, T. Frejd, O. Karlsson, K. Lawitz, P. Pedaja, K. Pettersson, *Chem. Scr.* 18 (1981) 192; c) J. A. Elvidge, S. P. Jones, T. L. Peppard, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1982, 1089.
- [7] a) K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, M. Kumada, A. Minato, K. Suzuki, *Tetrahedron* 38 (1982) 3347; b) C. Van Pham, H. B. Mark, Jr., H. Zimmer, *Synth. Commun.* 16 (1986) 689.
- [8] a) U. Dettmaier, K. Eichler, K. Kühllein, E. I. Leupold, H. Litterer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 470; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 468; b) S. Kato, M. Ishizaki, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* JP 62148480 (1987), Tokuyama Soda Co.; *Chem. Abstr.* 108 (1988) 150299s.
- [9] J. von Braun, W. Sobbecki, *Chem. Ber.* 44 (1911) 1918.
- [10] a) K. Ziegler, H. Weber, *Chem. Ber.* 70 (1937) 1275; b) K. Ziegler, H. Weber, H. G. Gellert, *ibid.* 75 (1942) 1715; c) A. W. Nineham, *J. Chem. Soc.* 1953, 2601; d) J. N. Ashley, R. F. Collins, M. Davis, N. E. Sirett, *ibid.* 1958, 3303.
- [11] Das aufgefangene Gas wurde durch GC/MS (EI) charakterisiert: *m/z* 42 (M^+); siehe auch N. Zelinsky, J. Gutt, *Chem. Ber.* 40 (1907) 3049.
- [12] NiDPPPCl₂ = [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]dichloro-nickel(II): G. R. van Hecke, W. de W. Horrocks, Jr., *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1968.
- [13] Alle Thiophene **4** ergeben stimmende C,H,S-Analysen und ¹H-NMR-Spektren (300 MHz, CDCl₃, TMS als Standard), z. B. **4c**: δ_H = 7.213 (dd, ³J(5',4') = 4.96, ⁴J(5',2') = 2.91 Hz, 1H; H-5'), 6.918 (dd, ³J(4',5') = 5.00, ⁴J(4',2') = 1.31 Hz, 1H; H-4'), 6.900 (dd, ⁴J(2',5') = 2.98, ⁴J(2',4') = 1.27 Hz, 1H; H-2'), 6.815 (s, 4H; H_{Ph}), 3.879 (t, ³J(1,2) = 6.49 Hz, 2H; H-1), 3.714 (s, 3H; OCH₃), 2.629 (t, ³J(6,5) = 7.48 Hz, 2H; H-6), 1.745 (m, 2H; H-2), 1.610 (m, 2H; H-5), 1.53–1.35 (m, 4H; H-3,4).
- [14] a) R. L. Burwell, *Chem. Rev.* 54 (1954) 615; b) H. Meerwein in *Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 6/3, Thieme, Stuttgart 1965, S. 143ff.; c) M. V. Bhatt, S. U. Kulkarni, *Synthesis* 1983, 249.
- [15] Alle Thiophene **5** und **6** ergeben stimmende C,H,Hal,S-Analysen und ¹H-NMR-Spektren (300 MHz, CDCl₃, TMS als Standard), z. B. **5c**: δ_H = 7.147 (dd, ³J(5',4') = 4.86, ⁴J(5',2') = 2.95 Hz, 1H; H-5'), 6.843 (dd, ³J(4',5') = 4.86, ⁴J(4',2') = 1.21 Hz, 1H; H-4'), 6.828 (dd, ⁴J(2',5') = 2.86, ⁴J(2',4') = 1.28 Hz, 1H; H-2'), 3.310 (t, ³J(1,2) = 6.82 Hz, 2H; H-1), 2.548 (t, ³J(6,5) = 7.62 Hz, 2H; H-6), 1.770 (m, 2H; H-2), 1.555 (m, 2H; H-5), 1.43–1.21 (m, 4H; H-3,4); **6c**: δ_H = 7.220 (dd, ³J(5',4') = 4.86, ⁴J(5',2') = 2.99 Hz, 1H; H-5'), 6.917 (dd, ³J(4',5') = 4.85, ⁴J(4',2') = 1.20 Hz, 1H; H-4'), ca. 6.90 (dd, ⁴J(2',4') = 1.22 Hz, ⁴J(2',5') nicht bestimmbar, 1H; H-2'), 3.161 (t, ³J(1,2) = 7.01 Hz, 2H; H-1), 2.619 (t, ³J(6,5) = 7.61 Hz, 2H; H-6), 1.82 (m, 2H; H-2), 1.65 (m, 2H; H-5), 1.48–1.27 (m, 4H; H-3,4).