

Stereospezifische Einschlebung von Acetylenen in die P–H-Bindung von $C_5H_5(CO)_2MnP(Ph)H_2$

Gottfried Huttner*, Hans-Dieter Müller, Peter Friedrich und Ulrich Kölle

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

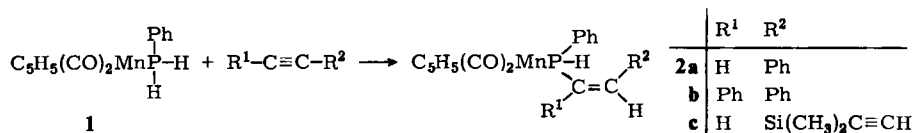
Eingegangen am 25. Juni 1976

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(phenylphosphin)mangan, $C_5H_5(CO)_2MnP(Ph)H_2$ (**1**), läßt sich mit Acetylenen zu Phenylvinylphosphin-Komplexen **2** umsetzen. Die Einschlebung der Acetylene erfolgt stereospezifisch: Mit Phenylacetylen entsteht durch *trans*-Addition ausschließlich $C_5H_5(CO)_2MnP(Ph)(H)CH=C(H)Ph$ (**2a**), in dem die Phenylgruppe und das Phosphoratom *cis*-ständig an die Vinylgruppe gebunden sind. Mit Diphenylacetylen bildet sich $C_5H_5(CO)_2MnP(Ph)(H)C(Ph)=C(H)Ph$ (**2b**), das, nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse, eine *trans*-Diphenylvinyl-Gruppierung enthält. Das Dialkin $Me_2Si(C\equiv CH)_2$ setzt sich mit **1** beim Kochen in THF unter Einschlebung nur einer Alkin-Gruppierung zu $C_5H_5(CO)_2MnP(Ph)(H)C(H)=C(H)SiMe_2C\equiv CH$ (**2c**) um. Ein Ringschluß unter Einbeziehung der zweiten Alkin-Gruppierung wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet.

Stereospecific Insertion Reaction of Acetylenes into the P–H Bond of $C_5H_5(CO)_2MnP(Ph)H_2$

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(phenylphosphine)manganese, $C_5H_5(CO)_2MnP(Ph)H_2$ (**1**), reacts with acetylene to give phenylvinylphosphine complexes **2**. The insertion of the triple bond is stereospecific: In a *trans* addition phenylacetylene gives $C_5H_5(CO)_2MnP(Ph)(H)CH=C(H)Ph$ (**2a**) as the sole product; the phenyl group and the phosphorus atom occupy mutual *cis* positions at the vinyl group. Diphenylacetylene reacts to give $C_5H_5(CO)_2MnP(Ph)(H)C(Ph)=C(H)Ph$ (**2b**), which, according to an X-ray structure analysis, contains a *trans*-diphenylvinyl group. The dialkine $Me_2Si(C\equiv CH)_2$, on boiling in THF, inserts only one alkine group to give $C_5H_5(CO)_2MnP(Ph)(H)C(H)=C(H)SiMe_2C\equiv CH$ (**2c**). Ring closure by insertion of the second alkine group is not observed under these conditions.

Acetylene lassen sich unter geeigneten Bedingungen in die P–H-Bindung von Phosphinen einschleiben¹⁾. Bei der Übertragung dieses Reaktionsprinzips auf komplex gebundene Phosphine beobachteten wir die stereospezifische Bildung von Phenylvinylphosphin-Komplexen **2**.



¹⁾ G. M. Kosolapoff und L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York, London, Sidney, Toronto 1972.

Monophenylacetylen und Diethinyldimethylsilan reagieren mit **1** beim Kochen in THF zu den Addukten **2a, c**. Der Umsetzungsgrad beträgt nach 10 Tagen jeweils etwa 90%.

Diphenylacetylen reagiert unter den gleichen Bedingungen etwa zehnmal langsamer. Die Umsetzung erfolgt hier daher am besten ohne Lösungsmittel: Ein Gemisch aus **1** und Tolan setzt sich in 10 Tagen zu 90% zu **2b** um.

Eine Addition der zweiten P–H-Gruppierung von **2c** an die noch vorhandene Dreifachbindung, die zu einem cyclischen System führen sollte, konnte unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet werden.

Eigenschaften

Im Massenspektrum beobachtet man jeweils die Molekül-Ionen und die um eine bzw. zwei Carbonylgruppen ärmeren Fragmente. Besonders intensive Massenzahlen treten für die Fragment-Ionen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPPh}^+$ und CpMnPPh^+ auf²⁾.

Die ν_{CO} - und die ν_{PH} -Absorptionen sind in den IR-Spektren der Verbindungen **2a–c** gegenüber den entsprechenden Absorptionen des Ausgangskomplexes **1** geringfügig langwellig verschoben (Tab. 1).

Die ³¹P-Resonanzsignale von **2a–c** zeigen gegenüber dem Signal von **1** positive Verschiebungen von 40–60 ppm (Tab. 1). Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **2a–c** lassen erkennen, daß ihre Bildung stereospezifisch verläuft.

Tab. 1. Spektroskopische Eigenschaften von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}(\text{Ph})\text{H} - \text{R}^{1)}$

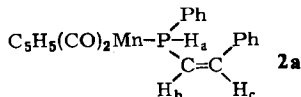
R Nr.	H 1	$\text{H}_b \text{ \textbackslash } \text{C} = \text{C} \text{ / } \text{H}_c$ 2a	$\text{Ph} \text{ \textbackslash } \text{C} = \text{C} \text{ / } \text{H}_c$ 2b	$\text{H}_b \text{ \textbackslash } \text{C} = \text{C} \text{ / } \text{H}_c$ 2c
ν_{CO} (cm ⁻¹)	1945/1885 ^{a)}	1938/1864 ^{b)}	1938/1876 ^{b)}	1934/1871 ^{b)}
ν_{PH} (cm ⁻¹)	2305 ^{c)}	2296 ^{c)}	2301 ^{c)}	2294 ^{c)}
$\delta^{31}\text{P}$ (ppm) ^{d)}	0 ^{e)}	40.4 (m) ^{f)}	45.4 (d) ^{g)}	62 ^{h)}
$\delta\text{C}_5\text{H}_5$ (ppm) ⁱ⁾	4.05 (d) ^{e)}	4.09 (d) ^{e)}	4.36 (d) ^{g)}	4.2 (d) ^{e)}
$J_{\text{PC}_5\text{H}_5}$ (Hz)	3	2	2	2.5
δH_a (ppm)	5.48 (d)	7.01 (dd)	7.08 (d)	7.18 (dd)
J_{PH_a} (Hz)	339	391	353	354
$J_{\text{H}_a\text{H}_b}$ (Hz)	–	10.5		10.5
Sonstige ^{k)}	–	$\delta\text{H}_b = 5.82$ $\delta\text{H}_c = 6.8$ $J_{\text{PH}_b} = 21.5$ $J_{\text{PH}_c} = 30$ $J_{\text{H}_b\text{H}_c} = 13$		$\delta\text{H}_d = 2.11$ $\delta\text{CH}_3 = 0.32$

a) Benzol. – b) Toluol. – c) KBr. – d) Rel. ext. H_3PO_4 . – e) C_6D_6 . – f) $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$. – g) CD_2Cl_2 . – h) THF. – i) Rel. int. TMS. – k) δ -Werte in ppm rel. int. TMS, J in Hz.

Stereochemische Ergebnisse

Die Verbindung **2a** konnte ¹H-NMR-spektroskopisch als das Produkt einer formalen *trans*-Addition von H und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5$ an $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CH}$ charakterisiert werden.

²⁾ G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, Angew. Chem. **87**, 714 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 705 (1975).



Für H_a beobachtet man ein Doppeldublett bei $\delta = 7.01$ ppm mit $J_{PH_a} = 391$ und $J_{H_bH_a} = 10.5$ Hz. Daß H_a nicht mit H_c koppelt, entnimmt man aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2b** (Tab. 1), in dem anstelle von H_b ein Phenylrest gebunden ist: Das H_a -Signal erscheint hier als Dublett bei 7.08 ppm mit $J_{PH_a} = 353$ Hz.

Für H_b beobachtet man im 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum acht Signale, die sich mit $\delta H_b = 5.8$ ppm, $J_{PH_b} = 21.5$ und $J_{H_bH_c} = 13$ Hz eindeutig zuordnen lassen. Das für H_c erwartete Doppeldublett ist im 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zum Teil durch die Resonanzen der Phenylprotonen verdeckt. Aus dem 270-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entnimmt man für H_c die Werte $\delta H_c = 6.8$ ppm, $J_{PH_c} = 30$ und $J_{H_bH_c} = 13$ Hz.

Damit ist das Spektrum des Vier-Spin-Systems (P, H_a , H_b , H_c) vollständig zugeordnet; weitere Signale finden sich weder im Bereich der PH-Resonanz, noch im Bereich der Vinylprotonenresonanzen. Daraus kann geschlossen werden, daß, wenn man von der Enantiomerie absieht, die durch das chirale Zentrum am Phosphor bedingt ist, **2a** nur in einer isomeren Form vorliegt.

Der Vergleich der für **2a** beobachteten Kopplungskonstanten mit Literaturwerten legt nahe, daß in dem vorliegenden Isomeren H_b und H_c in *cis*-Stellung zueinander stehen:

In *cis*-(C_6H_5)₂PCH=CHC₆H₅ beträgt $J_{HH(cis)}$ 12.8 Hz³⁾ in guter Übereinstimmung mit $J_{H_bH_c} = 13$ Hz für **2a**. Für Trivinylphosphin, P(CH=CH₂)₃⁴⁾, werden folgende Werte für die verschiedenen Stereoisomeren angegeben: $J_{PH_b} = 11.74$, $J_{PH_c(trans)} = 30.21$, $J_{PH_c(cis)} = 13.62$, $J_{H_bH_c(trans)} = 18.37$, $J_{H_bH_c(cis)} = 11.76$ Hz.

Die für **2a** beobachteten Werte $J_{H_bH_c}$ (13 Hz) und J_{PH_c} (30 Hz) sprechen für eine *cis*-Stellung von H_b und H_c . **2a** kann daher als das Produkt einer *trans*-Addition von Phosphor und Wasserstoff an die Dreifachbindung des Phenylacetylens verstanden werden.

Für **2b** und **c** war eine vollständige Analyse der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgrund von Signalüberlagerungen nicht möglich. In beiden Fällen beobachtet man für H_a nur ein einziges Dublett (**2b**) bzw. Doppeldublett (**2c**) (Tab. 1), so daß auch hier nur jeweils ein Isomeres vorliegen dürfte. Wir nehmen an, daß **2c** ebenso wie **2a** und **2b** (s. unten) als Produkt einer *trans*-Addition aufzufassen ist.

Die morphologische Einheitlichkeit des von **2b** erhaltenen Kristallisats steht ebenfalls mit dem Vorliegen von nur einem Isomeren im Einklang. Durch eine Röntgenstrukturanalyse sollte nachgewiesen werden, ob es sich bei **2b** ebenfalls um das Produkt einer *trans*-Addition von P und H an die Dreifachbindung handelt.

Strukturanalyse von **2b**

Kristalldaten: Siehe Tab. 2. Datensammlung: SYNTEX-P₂₁ Graphit-Monochromator, Mo-K α , $\lambda = 71.069$ pm, ω -scan, 28°C, 1132 unabhängige Meßdaten ($I \geq 3.8 \sigma$). Lösung: SYNTEX-XTL, konventionell; Verfeinerung mit voller Matrix, $R_1 = 0.045$.

Die Abb. zeigt, daß die Addition der P-H-Gruppierung an die Dreifachbindung auch hier, wie bei **2a**, zum *trans*-konfigurierten Produkt geführt hat. Die beobachteten Abstände

³⁾ A. M. Aguiar und Th. G. Archibald, Tetrahedron Lett. 1966, 5471, 5541.

⁴⁾ W. A. Andersen, R. Freeman und C. A. Reilly, J. Chem. Phys. 39, 1518 (1963).

Tab. 2. Strukturparameter von 2b^{a)}

NAME	X/A	Y/B	Z/C	NAME	B11	B22	B33	B12	B13	B23
MN1	0.2394 (2)	0.2015 (2)	0.0203 (2)	MN1	9.5 (1)	9.7 (1)	9.4 (1)	-1.1 (1)	1.7 (1)	-0.5 (1)
C1	0.129 (1)	0.173 (1)	-0.053 (1)	C1	4.2 (5)	3.8 (5)	4.3 (7)	-1.8 (5)	2.2 (5)	0.0 (5)
O1	0.088 (1)	0.087 (1)	-0.116 (1)	O1	6.6 (5)	5.4 (4)	7.0 (5)	-0.0 (4)	9.6 (4)	1.0 (4)
C2	0.329 (1)	0.199 (1)	-0.062 (1)	C2	9.6 (7)	5.1 (7)	4.2 (7)	-1.1 (6)	0.0 (6)	-0.5 (5)
O2	0.326 (1)	0.191 (1)	-0.111 (1)	O2	9.5 (4)	9.7 (5)	5.9 (5)	-2.4 (4)	2.2 (4)	0.7 (4)
C10	0.194 (1)	0.201 (1)	0.179 (1)	C10	4.5 (9)	5.2 (10)	9.6 (7)	1.5 (7)	1.1 (7)	0.0 (6)
C11	0.266 (1)	0.279 (1)	0.210 (1)	C11	13.1 (10)	5.2 (8)	3.4 (7)	-5.5 (6)	2.6 (7)	-1.4 (6)
C12	0.384 (1)	0.195 (2)	0.210 (1)	C12	4.0 (8)	13.4 (10)	5.0 (8)	-7.3 (5)	1.0 (7)	0.9 (7)
C13	0.374 (1)	0.185 (1)	0.135 (1)	C13	7.4 (8)	5.4 (8)	4.7 (7)	1.2 (7)	5.0 (6)	0.4 (6)
C14	0.253 (1)	0.069 (1)	0.171 (1)	C14	7.5 (8)	6.4 (7)	4.0 (6)	-2.6 (7)	2.9 (6)	0.5 (5)
P1	0.1108 (8)	0.0934 (8)	-0.1976 (30)	P1	9.9 (2)	9.7 (1)	4.8 (2)	-1.1 (1)	1.9 (1)	-0.9 (1)
H1	0.01 (1)	0.00 (1)	-0.12 (1)	H1	4.1 (7)	8.7 (8)	5.3 (7)	-1.7 (5)	2.2 (5)	-0.8 (4)
C20	0.178 (1)	-0.099 (1)	-0.186 (1)	C20	4.2 (5)	4.4 (5)	2.8 (5)	-0.9 (5)	2.0 (5)	-0.8 (5)
C21	0.314 (1)	-0.162 (1)	-0.111 (1)	C21	3.0 (6)	5.0 (6)	5.7 (6)	-0.0 (6)	2.9 (5)	-1.4 (4)
C22	0.207 (1)	-0.307 (1)	-0.129 (1)	C22	5.1 (6)	4.3 (6)	3.6 (6)	-1.7 (6)	1.9 (5)	-1.6 (5)
C23	0.284 (1)	-0.191 (1)	-0.199 (1)	C23	6.2 (7)	5.1 (6)	5.0 (6)	-0.8 (6)	2.0 (5)	-0.8 (4)
C24	0.149 (1)	-0.313 (1)	-0.254 (1)	C24	4.3 (6)	4.0 (6)	4.2 (6)	-2.6 (5)	1.9 (5)	-1.2 (4)
C25	0.094 (1)	-0.170 (1)	-0.230 (1)	C25	3.0 (6)	3.9 (5)	9.6 (5)	-1.4 (5)	1.5 (5)	-1.9 (4)
C3	0.029 (1)	0.185 (1)	-0.199 (1)	C3	2.5 (5)	3.9 (5)	1.3 (5)	-1.4 (5)	0.7 (4)	0.6 (4)
C30	0.106 (1)	0.107 (1)	-0.379 (1)	C30	4.7 (6)	4.3 (6)	5.6 (6)	-1.6 (6)	9.4 (4)	0.0 (5)
C31	0.117 (1)	0.117 (1)	-0.396 (1)	C31	5.5 (6)	6.0 (7)	5.2 (6)	-3.2 (6)	1.7 (5)	-0.2 (5)
C32	0.196 (1)	0.329 (1)	-0.461 (1)	C32	6.0 (7)	8.2 (7)	4.6 (6)	-3.4 (6)	2.8 (5)	0.6 (5)
C33	0.294 (1)	0.199 (1)	-0.495 (1)	C33						
C34	0.252 (1)	0.070 (1)	-0.466 (1)	C34						
C35	0.173 (1)	0.051 (1)	-0.412 (1)	C35						
C4	-0.100 (1)	0.264 (1)	-0.374 (1)	C4						
C40	-0.207 (1)	0.294 (1)	-0.326 (1)	C40						
C41	-0.105 (1)	0.019 (1)	-0.193 (1)	C41						
C42	-0.285 (1)	0.347 (1)	-0.150 (1)	C42						
C43	-0.406 (1)	0.351 (1)	-0.254 (1)	C43						
C44	-0.492 (1)	0.394 (1)	-0.387 (1)	C44						
C45	-0.394 (1)	0.307 (1)	-0.429 (1)	C45						

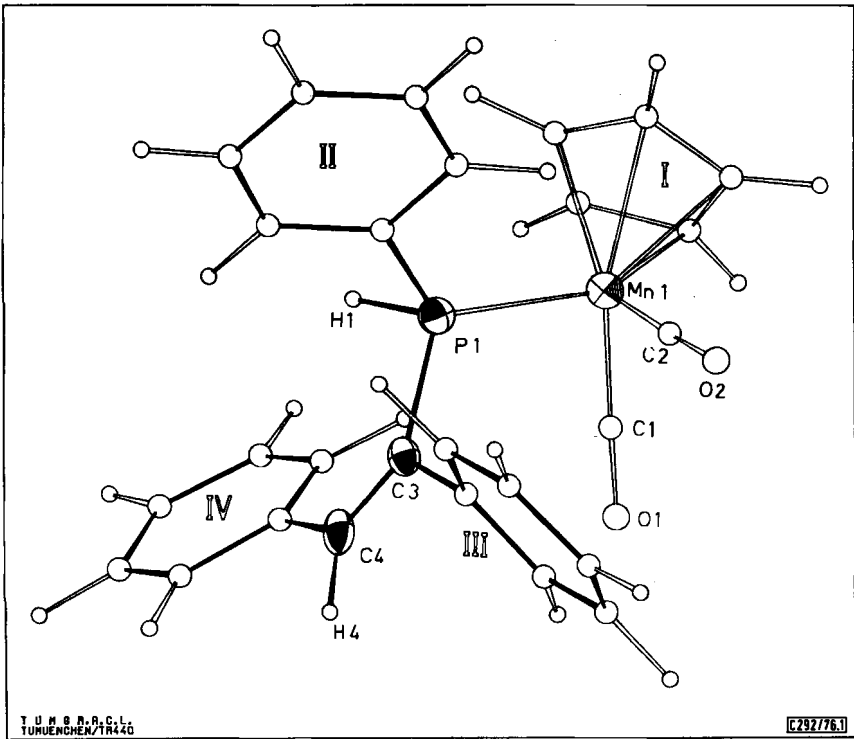
ATOME	ABSTAND (PM)	ATOME	WINKEL (°)
MN - C1	175(1)	MN - P-H1	118(3)
MN - C2	176(2)	MN - P - C20	121.6(4)
MN - P	220.1(4)	MN - P - C3	116.2(4)
P - C20	181(1)	C20 - C3 - C4	119.9(3)
P - C3	189(1)	C30 - C3 - P	115.0(7)
P - H1	130(1)	C3 - C4 - C40	120.6(9)
C3 - C4	137(2)		
C3 - C30	150(2)		
C4 - C40	140(2)	RINGE	MAXIMALE ABWEICHUNG
C5 - O1	118(1)	C1...C14	0.4 PM
C5 - O2	116(2)	RING I : C20...C25	0.5 PM
C - C [CSHS]	130(1)-142(2)	RING II : C30...C35	1.0 PM
MN - C [CSHS]	210(1)-215(1)	RING III : C30...C35	1.0 PM
C - C [CSHS]	137(1)-140(1)	RING IV : C40...C45	2.0 PM

KRISTALLDATEN

MNPC27H20O2, MOL.-MASSE = 366.4
 a = 1272(1), b = 993(1), c = 1112(1) PM
 α = 94.10(8), β = 116.90(8), γ = 70.28(8)[°]
 V = 1120(3) Å³, ρ = 1.87 g/cm³, Z = 2
 M = 7.1 CM⁻¹, RAUMGRUPPE P 2₁

C 292/76, Tab. 2

a) In Klammern Standardabweichung in Einheiten der letzten angegebenen Dezimale. Der Temperaturfaktor T ist gegeben durch:
 $T = \exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$;
 B_{ij} in 10⁴ pm². Ring I enthält C10..14, Ring II C20..25 u. s. f.



T. U. M. B. R. A. G. L.
 TUNUENCHEN/19440

C 292/76, 1

Abb.: Ansicht des Moleküls von 2b

und Winkel entsprechen den Erwartungen bis auf den kurzen Mn–P-Abstand, der mit 220.1 (4) pm den Vinylphosphin-Liganden als einen gut rückbindenden Liganden charakterisiert.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt, und dem *Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften*, München, für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer sind wir für die Überlassung von Institutsmitteln dankbar.

Experimenteller Teil

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[(Z)-phenylstyrylphosphin]mangan (2a): 1.0 g (3.5 mmol) **1** werden mit 3 g (29.4 mmol) Phenylacetylen in 10 ml THF 10 Tage gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus Cyclohexan/n-Pentan umkristallisiert, wobei die Kristallbildung durch kurzes Abkühlen auf -78°C begünstigt wird. Nach nochmaligem Umkristallisieren und Trocknen i. Hochvak. verbleibt ein hellgelbes analysenreines Kristallpulver, das gut in Benzol löslich ist. Ausb. 140 mg (0.36 mmol) (10%, bez. auf **1**; Umsetzungsgrad $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch: 90%). Schmp. 85°C .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{MnO}_2\text{P}$ (388.3) Ber. C 64.96 H 4.67 Mn 14.15
Gef. C 64.49 H 4.72 Mn 14.04
Mol.-Masse 370.3 (osmometr. in Benzol), 388 (MS)

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[(Z)-(1,2-diphenylvinyl)phenylphosphin]mangan (2b): 1.0 g (3.5 mmol) **1** werden mit 2 g (11.2 mmol) Diphenylacetylen versetzt; das sich dabei bildende Öl wird 10 Tage auf 80°C erhitzt. Nach Abkühlen wird das Gemisch mit Toluol aufgenommen und das verunreinigte Produkt abfiltriert. Nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/n-Pentan verbleibt ein hellgelbes analysenreines Kristallpulver. Schlecht löslich in CH_2Cl_2 und Benzol. Ausb. 250 mg (0.54 mmol) (15%, bez. auf **1**; Umsetzungsgrad $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch: 90%). Schmp. 167°C .

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{MnO}_2\text{P}$ (464.4) Ber. C 69.83 H 4.78 Mn 11.83
Gef. C 69.36 H 4.78 Mn 11.89
Mol.-Masse 439.5 (osmometr. in CHCl_3), 464 (MS)

Dicarbonyl(cyclopentadienyl){(Z)-[2-(ethinyldimethylsilyl)vinyl]phenylphosphin}mangan (2c): 1.8 g (6.3 mmol) **1** werden mit 3 g (28 mmol) Diethinyldimethylsilan⁵⁾ in 10 ml THF 10 Tage unter Rückflußgekocht. Das nach Abziehendes Lösungsmittels verbleibende Öl wird bei -30°C an Silicagel chromatographiert (Säule 30 cm \times 2 cm). Mit viel Toluol/Pentan (1:1) wird nicht umgesetztes **1** ausgewaschen. Bei der Elution mit Toluol wird das gewünschte Produkt erhalten. Nach nochmaliger Chromatographie (unter sorgfältiger Abtrennung des Vorlaufs), Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen bei 10^{-2} Torr/ 20°C erhält man **2c** als analysenreines gelbes, nicht kristallisierendes Öl. Gut löslich in Benzol. Ausb. 320 mg (0.81 mmol) (13%, bez. auf **1**).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{MnO}_2\text{PSi}$ (394.4) Ber. C 57.87 H 5.11 Mn 13.93
Gef. C 57.65 H 5.75 Mn 13.29 Mol.-Masse 394 (MS)

⁵⁾ Für die Überlassung einer Substanzprobe danken wir Herrn Dr. H. Bauer.