Gehinderte Ligandbewegungen in Übergangsmetallkomplexen, XXXVIII [1]

[4+5]-Cycloaddition von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien an Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-mangan und Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl-mangan

Hindered Ligand Motions in Transition Metal Complexes, XXXVIII [1]

[4+5] Cycloaddition of 2,3-Dimethyl-1,3-butadiene to Tricarbonyl(η^5 -2,4-pentadienyl)manganese and Tricarbonyl(η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl)manganese

Cornelius G. Kreiter*, Klaus Lehr und Gerhard Heeb

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Z. Naturforsch. **46b**, 941–949 (1991); eingegangen am 26. November 1990/13. Februar 1991

2,6-Cyclononadien-1-yl Complexes, Ligand Rearrangements

Tricarbonyl(η^5 -2,4-pentadienyl)manganese (**1**) and tricarbonyl(η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl)manganese (**2**) photochemically add 2,3-dimethyl-1,3-butadiene (**3**). Mediated by manganese, 6,7-dimethyl-2,6-cyclononadiene-1-yl and 1,3,6,7-tetramethyl-2,6-cyclononadiene-1-yl complexes are formed. H-shifts from the methyl groups of the substituted CC double bonds convert the primary products into tricarbonyl- $\eta^{3\text{CH}}$ -1-methylene-2-methyl-6-cyclononen-2-yl-manganese (**4**), and tricarbonyl- $\eta^{3\text{CH}}$ -1-methylene-2,5,7-trimethyl-6-cyclononen-2-yl-manganese (**6**), respectively. In addition tetracarbonyl- η^3 -1-methylene-2-methyl-6-cyclononen-2-yl-manganese (**5**), and tetracarbonyl- η^3 -1-methylene-2,5,7-trimethyl-6-cyclononen-2-yl-manganese (**7**) are obtained. The latter are also formed from **4** and **6** by addition of CO under ambient conditions. In the complexes **4** and **6** the hydrocarbon ligands are coordinated by enyl units, encompassing C1, C2, and the exocyclic methylene group, and by a C–H–Mn 2-electron-3-center bond of the 2-methyl group to the manganese. They exhibit temperature dependent ^1H NMR spectra due to a hindered rotation of the 2-methyl group with a barrier of activation of $\Delta G^* = 40\text{--}43\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. There is evidence for an equilibrium of the complexes **4** and **6** with the isomers tricarbonyl- $\eta^{3\text{CH}}$ -1-methylene-2-methyl-5-cyclononen-2-yl-manganese (**4'**), and tricarbonyl- $\eta^{3\text{CH}}$ -1-methylene-2,5,7-trimethyl-5-cyclononen-2-yl-manganese (**6'**). At higher temperatures the isomers **4**, **4'** and **6**, **6'** are interconverted by a 1,4-H shift with a barrier of activation of $\Delta G^* = 75\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The crystal and molecular structure of **4** was determined by X-ray structure analysis. The constitutions of the complexes **4–7** were deduced from IR and ^1H NMR spectra.

Einleitung

Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-mangan und Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl-mangan reagieren mit einfachen konjugierten Dienen bei UV-Bestrahlung in einer [4+5]-Cycloaddition zu Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan-Komplexen [2–6]. In Abhängigkeit vom eingesetzten Pentadienyl-Komplex und vom Dien sind die 2,6-Cyclononadien-1-yl-Liganden entsprechend substituiert. Mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien wird ebenfalls eine [4+5]-Cycloaddition beobachtet, doch wandeln sich die Primärprodukte weiter um.

Im folgenden soll über die Entstehung und die Eigenschaften dieser Reaktionsprodukte berichtet werden.

Ergebnisse

Bei UV-Bestrahlung in *n*-Hexan addieren die η^5 -Dienyl-Komplexe $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-2,4-pentadienyl})]$ (**1**) bzw. $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl})]$ (**2**) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**3**), wobei die Tricarbonyl-Komplexe **4** bzw. **6** entstehen. Daneben fallen in vergleichbaren Mengen die Tetracarbonyl-Komplexe **5** bzw. **7** an. Die Tricarbonyl-Komplexe lassen sich unschwer HPL-chromatographisch von den Tetracarbonyl-Komplexen trennen. Erstere bilden goldgelbe (**4**) bzw. gelbe

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. C. G. Kreiter.

Kristalle (6), die Tricarbonyl-Komplexe gelbe (5) bzw. blaßgelbe Öle (7).

Die Komplexe 4 und 6 addieren bereitwillig Kohlenmonoxid. Wird durch eine *n*-Hexan-Lösung der Komplexe bei Raumtemperatur und Normaldruck CO geperlt, so hellt sich die gelbe Farbe der Lösung innerhalb weniger Sekunden auf. Es entstehen die auch bei der Photolyse anfällenden Verbindungen 5 und 7.

¹H-NMR-Spektren

Das Tieftemperatur-Spektrum von 4 bei 188 K in Methylenchlorid-d₂ weist acht Signale der relativen Intensität 1:1:1:1:1:0,4:0,6:1 auf. Wird bei der Spektren-Analyse die röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur zugrunde gelegt, so können die Signale (s. Experimenteller Teil) teilweise dem $\eta^3\text{-CH-1-Methylen-2-methyl-6-cyclononen-2-yl}$ -Liganden zugeordnet werden. Die beiden Doppeltupletts bei δ 5,86 (10,7, 8,5, 8,5 Hz) und 5,50 (10,7, 10,7, 5,0 Hz) ppm werden den olefinischen Protonen H6, H7 zugewiesen. Zwischen δ 2,83 und 1,66 ppm treten überlappende Multipletts von insgesamt 12 Protonen auf, die den zehn aliphatischen (H3, 4, 5, 8, 9) und zwei enylichen Methylen-Protonen (H1E, 1Z) entsprechen. Im Hochfeldbereich erscheinen drei Doppeldubletts bei δ 0,19 (7,5, 13,2 Hz), $-1,52$ (7,5, 19,0 Hz), $-11,66$ (13,2, 19,0 Hz), die den drei Protonen der verbrückenden 2-Methylgruppe zuzuordnen sind. Das zu höchsten Feldern verschobene Signal entspricht dem an der 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung beteiligten Proton H2B. Die anderen beiden den E- bzw. Z-ständigen Methylprotonen H2E, H2Z.

Neben dem Signal bei $\delta -1,52$ erscheint bei $\delta -1,22$ ein weiteres, noch verbreitertes Signal der Intensität 0,4. Da die Gesamtintensität dieser beiden Signale jeweils der Intensität der beiden anderen Doppeldubletts entspricht, muß angenommen werden, daß auch unter diesen verbreiterte Signale der Intensität 0,4 verborgen sind. Damit ist auf das Vorliegen zweier, strukturell ähnlicher Isomeren, mit den Populationen 0,6:0,4 zu schließen, deren übrige Signale praktisch identische chemische Verschiebungen besitzen.

Wird die Meßtemperatur schrittweise erhöht, so verschwindet zuerst das breite Signal bei $\delta -1,22$, anschließend verbreitern sich die Doppeldubletts der 2-Methylgruppe und koaleszieren schließlich bei 238 K. Bei 283 K bilden sie ein unsymmetrisches Signal, welches sich aus zwei unterschiedlich verbreiterten, nur wenig gegeneinander verschobenen Singulettts bei $\delta -4,24$ (1,8), $-4,18$ (1,2) zusammensetzt. An den übrigen Signalen sind keine ausgeprägten temperaturabhängigen Formänderungen zu verzeichnen.

Bei 313 K werden in Benzol-d₆ für die 2-Methylprotonen zwei Singulettts bei $\delta -5,06$ und $-4,99$ ppm mit den relativen Intensitäten 3:2 erhalten, die in halber Höhe überlappen. Bei 333 K beginnen auch diese Signale sich zu verbreitern. Sie koaleszieren schließlich bei *ca.* 342 K. Bei dieser Temperatur beginnt sich 4 zu zersetzen, wodurch weitere Untersuchungen verhindert werden. Aus den temperaturabhängigen Spektren werden die freien Aktivierungsenthalpien der beiden Isomeren zu $40,6 \pm 0,4$ bzw. $42,9 \pm 0,4$ kJ·mol⁻¹, die Aktivierungsenthalpie der Isomerisierung zu $75,5 \pm 0,4$ kJ·mol⁻¹ bestimmt [7].

Komplex 6 zeigt ein völlig analoges spektroskopisches Verhalten, weswegen von einer nur durch die beiden zusätzlichen Methylgruppen unterschiedenen Konstitution, d.h. von einem $\eta^3\text{-CH-1-Methylen-2,5,7-trimethyl-6-cyclononen-2-yl}$ -Komplex auszugehen ist. In Methylenchlorid-d₂ werden bei 188 K elf Signale der relativen Intensität 0,4:0,6:1:10:1,2:1,8:3:1:0,4:0,6:1 erhalten. Im Olefinbereich treten zwei nur wenig gegeneinander verschobene Dubletts im Intensitätsverhältnis 2:3 auf. Im Aliphatenbereich heben sich aus zehn überlappenden Multipletts zwei Methylsingulettts bei δ 1,50 und 1,58 ppm sowie ein Methyl-dublett bei δ 0,91 ppm (6,5 Hz) ab. Erstere sind den an der CC-Doppelbindung des Neunrings ge-

bundenen Methylgruppen der beiden Isomeren, letzteres dem an einer aliphatischen Methingruppe gebundenen Methylrest zuzuschreiben. Drei Doppeldubletts, entsprechend einer verbrückenden 2-Methylgruppe erscheinen bei δ 0,16, -1,76 und -11,69 ppm. Neben dem Doppeldublett bei δ -1,76 ppm wird ein noch etwas verbreitertes Signal bei δ -1,52 ppm erhalten. Die mit diesem korrespondierenden Signale sind an der Tieffeldseite der beiden anderen 2-Methylsignale gut zu erkennen. Auch **6** liegt somit als Isomerengemisch vor. Die Signale koaleszieren bei *ca.* 218 bzw. 238 K und bilden bei 288 K ein unsymmetrisches Signal mit dem Schwerpunkt bei δ -4,34 ppm und dem Maximum bei -4,22 ppm. Aus den temperaturabhängigen Spektren werden die freien Aktivierungsenthalpien der beiden Isomeren zu $40,1 \pm 0,5$ bzw. $42,1 \pm 0,4$ kJ · mol⁻¹ bestimmt [7].

Das Tetracarbonyl **5**, welches neben **4** bei der Umsetzung von **1** und **3** sowie aus **4** und CO entsteht, zeigt bei 293 K in Benzol-d₆ vier Signale der Intensität 1:1:12:3. Im Olefinbereich werden zwei separierte Multipletts bei δ 5,63 und 5,31 ppm erhalten. Im Aliphatenbereich überlagern sich Multipletts von zehn Methylenprotonen. Deutlich heben sich ein Dublett bei δ 2,22 und ein Doppeldublett bei 1,50 ppm aus diesen Multipletts heraus. Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten sind für eine terminale Methylengruppe einer η^3 -koordinierten Enylfunktion typisch. Etwas abgesetzt tritt bei 1,21 ppm ein Methylsingulett auf. Mit diesem Spektrum läßt sich ein η^3 -1-Methylen-2-methyl-6-cyclononen-2-yl- oder ein η^3 -1-Methylen-2-methyl-5-cyclononen-2-yl-Ligand vereinbaren. Hinweise für das Vorliegen zweier Isomeren können dem Spektrum nicht entnommen werden.

Im Spektrum von **7** treten dreizehn Signale der relativen Intensität 1:1:1:1:1:3:3:1:1:3:1:3 auf. Hiervon können das Dublett bei δ 4,81 ppm einem Olefinproton, das Dublett bei 2,08 ppm und das Doppeldublett bei 1,37 ppm der Methylengruppe eines Enylsystems zugeordnet werden. Weiterhin sind die Singulett bei 1,52 und 1,17 ppm Methylgruppen zuzuordnen. Das Dublett bei 0,81 ppm entspricht einer Methylgruppe mit vicinalem H-Atom. Eine Analyse und Zuordnung der übrigen sieben Signale, die insgesamt neun aliphatischen Methylen- und Methinprotonen entsprechen, konnte wegen der geringen chemischen Verschiebungen bislang nicht erreicht werden. Wiederum

lassen sich sowohl ein η^3 -1-Methylen-2,5,7-trimethyl-5-cyclononen-2-yl- oder ein η^3 -1-Methylen-2,5,7-trimethyl-6-cyclononen-2-yl-Ligand mit diesem Spektrum vereinbaren.

Kristall- und Molekülstruktur von $[Mn(CO)_3(\eta^3\text{-CH-C}_{11}\text{H}_{17})]$ (**4**)

$[Mn(CO)_3(\eta^3\text{-CH-C}_{11}\text{H}_{17})]$ (**4**) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pca 2₁. Die röntgenographischen Daten sind in den Tab. I–III zusammengefaßt, eine Projektion des Moleküls ist in Abb. 1 gezeigt. Der Komplex enthält eine Mn(CO)₃-Gruppe, an die ein 1-Methylen-2-methyl-6-cyclononen-2-yl-Ligand über die exocyclische Methylengruppe C(11) und den beiden Ring-Atomen C(1) und C(2) koordiniert ist. Ferner ist zwischen Mn(1) und C(21) eine Mn–H–C-Brückenbindung ausgebildet.

Die Koordinationssphäre des Mangan kann näherungsweise als oktaedrisch beschrieben werden. Drei faciale Positionen sind durch die CO-Liganden besetzt. Von den übrigen werden zwei durch das C(11), C(1) und C(2) umfassende Enylsystem und die letzte durch eine 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung, mit C(21), H(211) und Mn(1) als Zentren, eingenommen. Die genaue Position des verbrückenden H(211) kann ebensowenig wie die der anderen H-Atome an C(21) bestimmt werden. In

Tab. I. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren der Atome von Tricarbonyl- η^3 -CH-1-methylen-2-methyl-6-cyclononen-2-yl-mangan (**4**).

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	B _{eq}
Mn(1)	0,1408(1)	0,5961(2)	0,0000(0)	35(1)
O(12)	0,1421(10)	0,3576(11)	-0,1733(11)	85(9)
O(13)	0,0979(9)	0,4719(12)	0,2521(12)	82(9)
O(14)	0,3529(8)	0,5644(12)	0,0567(10)	79(8)
C(1)	0,1586(9)	0,8088(11)	-0,0414(11)	28(7)
C(2)	0,0834(8)	0,7845(11)	0,0447(11)	25(6)
C(3)	0,0730(9)	0,8590(11)	0,1758(12)	31(7)
C(4)	0,0039(10)	0,9864(15)	0,1711(14)	42(8)
C(5)	0,0384(10)	1,0983(14)	0,0735(16)	54(9)
C(6)	0,1341(11)	1,1567(13)	0,1200(15)	47(8)
C(7)	0,2210(13)	1,1302(13)	0,0652(16)	52(9)
C(8)	0,2471(11)	1,0411(13)	-0,0468(14)	43(8)
C(9)	0,2563(8)	0,8850(11)	-0,0106(17)	35(7)
C(11)	0,1549(10)	0,7352(12)	-0,1600(13)	39(8)
C(12)	0,1415(13)	0,4451(15)	-0,1054(15)	50(9)
C(13)	0,1136(11)	0,5218(13)	0,1513(14)	43(9)
C(14)	0,2717(10)	0,5741(12)	0,0384(12)	44(8)
C(21)	-0,0094(8)	0,7136(12)	-0,0076(20)	44(8)

Abb. 1. Projektion von Tricarbonyl- η^3 -1-methylen-2-methyl-6-cyclononen-2-yl-mangan (**4**). Die H-Atome sind berechnet (s. Experimenteller Teil) und sollen die Bindungsverhältnisse verdeutlichen.

Abb. 1 sind daher diese H-Atome in berechneten Positionen dargestellt. Die Bindungsabstände und -winkel der Liganden am Mangan stimmen in der unmittelbaren Koordinationssphäre weitgehend mit denen von anderen Tricarbonyl-mangan-Komplexen mit η^3 -CH-koordinierten Enyl-Liganden [8] überein.

Die drei Carbonylliganden sind praktisch linear ($176-178^\circ$) und bilden an Mn(1) angenähert rechte Winkel. Typisch ist die Aufweitung des Winkels C(12)–Mn(1)–C(13) der mit dem Enylsystem in einer Ebene liegenden CO-Liganden auf $101,4(11)^\circ$, die auch in anderen formal oktaedrischen η^3 -Enyl-Komplexen gefunden wird [9].

Während die Bindungsabstände der Enylgruppe Mn(1)–C(1) bzw. Mn(1)–C(11) mit 213,0(11) und 214,6(13) pm annähernd gleich sind, ist Mn(1)–C(2) mit 204,3(11) pm merklich kürzer. Deutlich weiter entfernt von Mn(1) ist C(21) mit 231,9(9) pm. Die CC-Bindungsabstände innerhalb des Enylsystems liegen mit C(1)–C(11) 142,0(17) und C(1)–C(2) 136,5(14) pm im normalen Bereich. Einer CC-Einfachbindung entspricht der Abstand C(2)–C(21) mit 152,3(14) pm.

Bindungslängen:

Mn(1)–C(1)	213,0(11)	C(2)–C(3)	154,3(16)
Mn(1)–C(2)	204,4(11)	C(2)–C(21)	152,3(14)
Mn(1)–C(11)	214,6(13)	C(3)–C(4)	155,1(17)
Mn(1)–C(21)	231,9(9)	C(4)–C(5)	155,6(20)
Mn(1)–H(211)	203,2(39)	C(5)–C(6)	148,4(16)
Mn(1)–C(12)	183,1(15)	C(6)–C(7)	132,1(18)
Mn(1)–C(13)	176,0(14)	C(7)–C(8)	148,8(20)
Mn(1)–C(14)	181,3(10)	C(8)–C(9)	157,2(17)
C(1)–C(2)	136,5(14)	C(12)–O(12)	110,4(19)
C(1)–C(9)	154,0(13)	C(13)–O(13)	116,8(18)
C(1)–C(11)	142,0(17)	C(14)–O(14)	111,0(13)

Bindungswinkel:

C(1)–Mn(1)–C(2)	38,1(7)	C(11)–Mn(1)–C(12)	92,9(10)
C(1)–Mn(1)–C(11)	38,8(7)	C(11)–Mn(1)–C(13)	164,1(9)
C(1)–Mn(1)–C(21)	67,0(8)	C(11)–Mn(1)–C(14)	99,1(8)
C(1)–Mn(1)–C(12)	131,5(9)	C(21)–Mn(1)–C(12)	112,4(10)
C(1)–Mn(1)–C(13)	127,0(9)	C(21)–Mn(1)–C(13)	93,0(9)
C(1)–Mn(1)–C(14)	92,9(8)	C(21)–Mn(1)–C(14)	155,1(9)
C(2)–Mn(1)–C(11)	68,9(7)	C(12)–Mn(1)–C(13)	101,4(11)
C(2)–Mn(1)–C(21)	40,2(8)	C(12)–Mn(1)–C(14)	91,7(10)
C(2)–Mn(1)–C(12)	149,2(9)	C(13)–Mn(1)–C(14)	87,6(10)
C(2)–Mn(1)–C(13)	95,2(9)	Mn(1)–C(12)–O(12)	177,1(23)
C(2)–Mn(1)–C(14)	114,9(8)	Mn(1)–C(13)–O(13)	178,4(20)
C(11)–Mn(1)–C(21)	74,8(8)	Mn(1)–C(14)–O(14)	176,6(19)

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) von Tricarbonyl- η^3 -1-methylen-2-methyl-6-cyclononen-2-yl-mangan (**4**).

Tab. III. Daten zur Kristallstrukturbestimmung von Tricarbonyl- $\eta^{3:\text{CH}}$ -1-methylen-2-methyl-6-cyclononen-2-yl-mangan (**4**).

Summenformel	MnC ₁₄ H ₁₇ O ₃
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pca 2 ₁
<i>a</i>	13,416(2) Å
<i>b</i>	9,748(1) Å
<i>c</i>	10,327(1) Å
α	90,00°
β	90,00°
γ	90,00°
<i>V</i>	1350,5(5) Å ³
<i>Z</i>	4
M(MnC ₁₇ H ₂₃ O ₃)	288,23 g·mol ⁻¹
ρ (ber)	1,42 g·cm ⁻³
Kristallgröße (mm)	0,08 × 0,60 × 0,20
Meßtemperatur	20 °C
Strahlung	Cu-K α
Wellenlänge	1,54184 Å
Absorptionskoeffizient	79,758 cm ⁻¹
Absorptionskorrektur	empirisch
Maximale Transmission	15,18%
Minimale Transmission	4,93%
Scan-Methode	ω -Scan
2 θ -Meßbereich	3,00 bis 130,00°
$[\sin(\theta)/\lambda]_{\text{max}}$	0,588
<i>hkl</i> -Meßbereich	0,12/0,15/0,11
Meßgeschwindigkeit	1,40 bis 5,03 °/min
Reflexbreite	1,05 + 0,14 tan(θ)
Gemessene Reflexe	1220
Beobachtete Reflexe	891
Ablehnungskriterium	$I_{\text{obs}} < 1,00 \sigma(I_{\text{obs}})$
<i>R</i> (int)	0,012
Parameterzahl	175
<i>R</i>	0,066
<i>R</i> _w	0,064
Instabilitätsfaktor <i>p</i>	0,014
Letzter Shift/esd	0,00
Restelektronendichte	0,66 e·Å ⁻³

Der organische Ligand enthält als wesentliches Bauelement einen neungliedrigen Ring mit sieben C–C-Einfachbindungen, deren Abstände von 148,4(16) bis 157,2(17) pm variieren. Der Abstand zwischen C6 und C7 entspricht mit 132,1(18) pm einer Doppelbindung. Der Neunring liegt in einer Sesselform vor, die drei Ebenen aufweist: Ebene 1 umfaßt C(5), C(6), C(7), C(8), gewichtete Standardabweichung *gS* = 0,63 pm; Ebene 2 mit C(3), C(4), C(5), C(8), C(9), *gS* = 14,31 pm; Ebene 3 mit C(11), C(1), C(2), C(21), C(3), C(9), *gS* = 7,20 pm. Der Diederwinkel zwischen Ebene 1 und Ebene 2 beträgt 103,5°, zwischen Ebene 2 und Ebene 3 101,0°. Die Ebenen 1 und 3 folgen zwangsläufig aus der sp²-Hybridisierung von C(6), C(7) und C(1), C(2).

Diskussion

Photochemisch reagieren η^5 -Dienyl-Komplexe wie **1** und **2** mit einfachen konjugierten Dienen in einer [4+5]-Cycloaddition zu $\eta^{3:2}$ -2,6-Cyclononadien-1-yl-Komplexen [2–6]. Verwandte Produkte fallen auch mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**3**) als Reaktionspartner an, nämlich Tri- und Tetracarbonyl-mangan-Komplexe mit 1-Methylen-2-methyl-6-cyclononen-2-yl-Liganden.

Die Bildung der Neunringe zeigt, daß auch **3** an **1** bzw. an **2** wie andere Diene addiert wird. Allerdings sind die primären [4+5]-Cycloaddukte **8** und **9** nicht nachweisbar, sondern lagern sich in **4** bzw. **6** um. Die Instabilität von **8** und **9** ist auf die beiden Methyl-Substituenten der isolierten Doppelbindung zurückzuführen.

In $\eta^{3:2}$ -2,6-Cyclononadien-1-yl-Komplexen ist die 6-ständige isolierte CC-Doppelbindung nur schwach an das Zentralmetall koordiniert, was an den ungewöhnlich langen Mn–C-Bindungsabständen von 243,8(4) und 250,3(3) pm in Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -1,3,5,5,7-pentamethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan ersichtlich ist [5]. In den Zwischenprodukten **8** und **9** schwächen die beiden Methylgruppen an C6 und C7 die Koordination zusätzlich ab. Diese schwache Koordination verleiht den Komplexen den Charakter koordinativ ungesättigter Komplexfragmente, die mit den C–H-Bindungen der Methylgruppen reagieren.

Die Entstehung von **4** und **6** spricht für eine oxidative Addition der 6- oder 7-Methylgruppe an das Mangan. Für die intermediären Hydrido-Komplexe mit isolierten η^1 - und η^3 -Enylsystemen sind mehrere tautomere Formen denkbar. Das η^3 -Enylsystem kann sich entweder *endo*- (**10**, **11**) oder *exo*-cyclisch (**12**, **13**, **12'**, **13'**) ausbilden.

Hydridübertragung auf das *endo*-cyclische Enylsystem ergibt die Intermediate **14**, **15**, **14'**, **15'**. Durch Ausbildung einer Mn–H–C-Brückenbindung wird die Koordination der *endo*-cyclischen CC-Doppelbindung gelöst. Aus der bevorzugten Bildung von $\eta^{3:\text{CH}}$ -Enyl-Komplexen ist zu schließen, daß diese energetisch günstiger sind als $\eta^{3:2}$ -Dienyl-Komplexe, wenn die koordinierten *endo*-cyclischen Doppelbindungen durch zwei sp³-Methylengruppen vom Enylsystem getrennt sind.

Die Wechselwirkung zwischen C–H-Bindungen und koordinativ ungesättigten Metall-Fragmenten ist ein seit längerem bekanntes Phänomen [10, 11].

Der erste definitive Beweis einer M–H–C-Brückenbindung gelang durch Neutronenbeugung an $[\text{Fe}(\text{P}(\text{OMe})_3)_3(\eta^3\text{-CH}_3\text{-C}_8\text{H}_{13})][\text{BF}_4]$ [12]. Zwischenzeitlich wurden weitere Komplexe mit M–H–C-3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen dargestellt und charakterisiert [13, 14]. Die Aktivierung der C–H-Bindung durch die Wechselwirkung mit einem Zentralmetall ist in einigen Fällen auch von synthetischem Interesse [15, 16].

Die temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren von **4** und **6** sind mit einer gehinderten Rotation der 2-Methylgruppen zu erklären, deren Freie Aktivierungsenthalpien zu $\Delta G^* = 40\text{--}43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ermittelt wurden.

Beide Komplexe liegen als Isomergemisch mit Populationen von 0,60 und 0,40 vor. Die Isomeren unterscheiden sich durch die Stellung der Doppelbindungen im Ring (1,5 oder 1,6). Durch 1,4-H-Verschiebung an den vier koordinierten C-Atomen der $\eta^3\text{-CH}$ -Enyl-Einheit wandeln sich die Isomeren **4**, **4'** mit einer Freien Aktivierungsenergie von $\Delta G^* = 75,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ineinander um.

Denkbar ist eine Übertragung des verbrückenden H-Atoms auf das Mangan unter gleichzeitiger Ausbildung eines η^4 -koordinierten *exo*-cyclischen Diens. Ein entsprechender Prozeß konnte bereits an dem kationischen Iridium-Komplex $[\text{Ir}(\text{H})(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-2,3-dimethylbutenyl})]^+$ beobachtet werden [17].

Es ist bemerkenswert, daß eine ebenfalls denkbare Stabilisierung von **4** und **6** durch Beibehaltung des η^3 -Enylsystems im Neunring und Ausbildung einer Mn–H–C-Bindung zu **C4** nicht erfolgt, obwohl an Tricarbonyl- $\eta^3\text{-CH}$ -2-cyclohexen-1-yl-mangan vergleichbare Bindungsverhältnisse [15, 18, 19] vorliegen.

Wie andere Komplexe mit C–H–M-Brückenbindung [8, 18, 19] addieren **4** und **6** bereits unter milden Bedingungen quantitativ CO, wobei die Mn–H–C-Brückenbindung gelöst wird. Die Entstehung von **5** und **7** bereits bei der photochemischen Reaktion von **1** und **2** mit **3** ist durch teilweise Zersetzung der thermolabilen Komplexe **4** und **6** zu erklären, wobei CO entsteht.

Die Photoprodukte **4–7** zeigen eindrucksvoll, daß Alkylreste an Kohlenwasserstoff-Liganden deren Reaktivität mitunter grundlegend verändern. Das Zentralmetall Mangan kann nicht nur [4+5]-Cycloadditionen von Dienen an η^5 -Dienyl-Liganden bewirken, sondern auch durch H-Verschiebungen, vorausgesetzt, daß der entstehende 2,6-Cyclononadien-1-yl-Ligand Methylgruppen an bestimmten Positionen trägt, diesen isomerisieren.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter katalytisch von Sauerstoff befreitem und mit Molsieb getrocknetem Stickstoff ausgeführt. Die benutzten Lösemitte wurden mit Phosphorpentoxid oder Natrium/Benzophenon absolutiert.

Die Photoreaktionen wurden in kühlbaren, 250 ml fassenden Bestrahlungsapparaturen mit einer 150-W-Hg-Tauchlampe (TQ 150, Heraeus Quarzlampen GmbH, Hanau) durchgeführt. Während der Umsetzung wurde zur Durchmischung ein leichter Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet.

Für die Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie wurde ein modular aufgebautes Gerät, bestehend aus drei Pumpen Model 303, einem Dynamic Mixer Model 811, einem Manometric Modul Model 803 C und einem UV Detector Model 116 der Firmen Abimed/Gilson (Düsseldorf/Langenfeld) eingesetzt. Dieses Gerät ist über ein Contact Modem mit einem IBM PC AT verbunden und wird mit der Gilson 714 HPLC System Controller Software gesteuert. Die Auftrennung der Reaktionsgemische erfolgte an einer HPLC-Säule (l = 250 mm, d = 50 mm) (Merck/Darmstadt) an Kieselgel LiChrosorb Si 60, Korngröße 10 μ .

Die IR-Spektren wurden an einem Gitterspektrometer (Perkin-Elmer, Modell 297) in *n*-Hexanlösung in CaF₂-Küvetten der Schichtdicke 0,2 mm (Meßbereich: 2200–1600 cm⁻¹) aufgenommen. Für die Elementaranalysen wurde ein Microanalyser 240 (Perkin-Elmer) eingesetzt. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit den Puls-FT-NMR-Spektro-

metern WP 200 und AM 400 (Bruker, Karlsruhe) bei 200 MHz bzw. 400 MHz aufgenommen. Als Lösungsmittel fanden Dichlormethan-d₂ und Benzol-d₆ Verwendung.

Die Ausgangsverbindungen Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-mangan (**1**) und Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl-mangan (**2**) [20] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. Alle anderen Reagenzien waren handelsübliche Präparate.

Photoreaktion von Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-mangan (**1**) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**3**)

300 mg (1,46 mmol) [Mn(CO)₃(C₅H₇)] (**1**) und 1 ml (10 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**3**) werden in 250 ml *n*-Hexan gelöst. Die Lösung wird auf 233 K gekühlt und mit UV-Licht bestrahlt. Das Fortschreiten der Reaktion wird in regelmäßigen Abständen IR-spektroskopisch kontrolliert. Nach 45 min ist die Ausgangsverbindung **1** praktisch verbraucht und die anfangs blaßgelbe Lösung orange gefärbt. Um die Reaktionslösung von braunen Zersetzungsprodukten zu befreien, wird sie durch eine 3 cm dicke Filterflocken-Schicht filtriert. Die Lösung wird bei 283 K am Hochvakuum auf ca. 20 ml eingengt und in 5-ml-Portionen über eine präparative Säule HPL-chromatographisch mit *n*-Hexan als Laufmittel in drei Fraktionen zerlegt.

1. Fraktion: Tetracarbonyl- η^3 -1-methylen-2-methyl-6-cyclononen-2-yl-mangan (**5**), gelbes Öl. Wegen der öligen Konsistenz reichern sich die schwerflüchtigen Aliphaten aus den Lösemitteln an und verfälschen die Analyse. IR: 2060 (s), 1988 (s), 1969 (vs), 1959 (vs) cm⁻¹. ¹H-NMR: 293 K, C₆D₆, δ 5,63 (1) H 6, 5,31 (1) H 7, 2,29–1,39 (10) H 3,4,5,8,9, 2,22 (1) H 1E, 1,50 (1) H 1Z, 1,21 (3) H 2.

Ausbeute: 48 mg (10% bez. auf **1**).

MnC₁₅H₁₇O₄ (316,24)

Ber. C 56,97 H 5,42.

2. Fraktion: [Mn(CO)₃(C₅H₇)] (**1**).

3. Fraktion: Tricarbonyl- $\eta^{3,CH}$ -1-methylen-2-methyl-6-cyclononen-2-yl-mangan (**4**), nach Umkristallisation aus *n*-Pentan bei 193 K goldgelbe Kristalle. IR: 2017 (s), 1948 (vs), 1934 (vs) cm⁻¹. ¹H-NMR: 188 K, CD₂Cl₂, δ 5,86 (1) H 6, 5,50 (1) H 7, 2,83, 2,38–1,66 (12) H 1,3,4,5,8,9, 0,19 (1) H 2E, –1,22 (0,4) H 2Z, –1,52 (0,6) H 2Z, –11,66 (1) H 2B; 283 K, CD₂Cl₂, δ 5,89 (1) H 6, 5,58 (1) H 7, 2,98, 2,50–1,72 (12) H 1,3,4,5,8,9, –4,18 (1,2) H 2, –4,24 (1,8) H 2; 313 K, C₆D₆, δ 5,66 (1) H 6, 5,39 (1) H 7, 2,63, 2,09–1,25 H 1,3,4,5,8,9, –4,99 (1,2) H 2, –5,06 (1,8) H 2.

Ausbeute: 88 mg (21% bez. auf **1**).

$\text{MnC}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3$ (288,23)

Ber. C 58,34 H 5,95,

Gef. C 58,4 H 6,03.

*Photoreaktion von Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-mangan (**2**) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**3**)*

Entsprechend der Umsetzung von **1** mit **3** werden 500 mg (2,14 mmol) $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_7\text{H}_{11})]$ (**2**) mit 1 ml (10 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**3**) in *n*-Hexan bei 233 K mit UV-Licht bestrahlt. Die Umsetzung ist nach 80 min beendet. Durch HPL-Chromatographie werden drei Fraktionen gewonnen.

1. Fraktion: Tetracarbonyl- η^3 -1-methylen-2,5,7-trimethyl-6-cyclononen-2-yl-mangan (**7**), blaßgelbes Öl. Wegen der öligen Konsistenz reichern sich die schwerflüchtigen Aliphaten aus den Lösemitteln an und verfälschen die Analyse. IR: 2064 (s), 1989 (s), 1969 (vs), 1959 (vs) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: 293 K, C_6D_6 , δ 4,81 (1) H6, 2,60 (1), 2,31 (1), 2,19 (1), 1,94 (1), 1,63 (3), 1,31 (1), 0,97 (1) H3,4,5,8,9, 2,08 (1) H1E, 1,52 (3) H7, 1,37 (1) H1Z, 1,17 (3) H2, 0,81 (3) H5.

Ausbeute: 82 mg (11% bez. auf **2**).

$\text{MnC}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4$ (344,29)

Ber. C 59,31 H 6,15.

2. Fraktion: $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_7\text{H}_{11})]$ (**2**).

3. Fraktion: Tricarbonyl- $\eta^{3:\text{CH}}$ -1-methylen-2,5,7-trimethyl-6-cyclononen-2-yl-mangan (**6**), nach Umkristallisation aus *n*-Pentan bei 193 K gelbe Kristalle. IR: 2017 (s), 1948 (vs), 1934 (vs) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: 188 K, CD_2Cl_2 , δ 5,01 (0,4) H6, 4,91 (0,6) H6, 3,40 (1), 2,92–1,36 (10) H1,3,4,5,8,9, 1,50 (1,2) H5, 1,58 (1,8) H5, 0,91 (3) H7, 0,22 (0,4) H2E, 0,16 (0,6) H2E, –1,52 (0,4) H2Z, –1,76 (0,6) H2Z, –11,60 (0,4) H2B, –11,69 (0,6) H2B; 283 K, CD_2Cl_2 , δ 5,10 (0,4) H6, 5,00 (0,6) H6, 3,55 (1), 3,16–1,36 (10) H1,3,4,5,8,9, 1,67 (1,2) H5, 1,59 (1,8) H5, 1,00 (3) H7, –4,22 (1,2) H2, –4,34 (1,8) H2.

Ausbeute: 105 mg (16% bez. auf **2**).

$\text{MnC}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_3$ (316,28)

Ber. C 60,76 H 6,69,

Gef. C 60,4 H 6,51.

*Reaktion von Tricarbonyl- $\eta^{3:\text{CH}}$ -1-methylen-2-methyl-6-cyclononen-2-yl-mangan (**4**) mit Kohlenmonoxid*

50 mg (0,17 mmol) $[\text{Mn}(\eta^{3:\text{CH}}\text{-C}_{11}\text{H}_{17})(\text{CO})_3]$ (**4**) werden in 20 ml *n*-Hexan gelöst. Durch die Lösung

wird bei Raumtemperatur ein leichter Kohlenmonoxid-Strom geleitet. Innerhalb von 10 s reagiert **4** quantitativ zu Tetracarbonyl- η^3 -1-methylen-2-methyl-6-cyclononen-2-yl-mangan (**5**), was an der Farbaufhellung und den IR-Banden der Lösung zu erkennen ist. Nach Abziehen des Lösemittels bleibt **5** als blaßgelbes Öl zurück und wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert.

*Reaktion von Tricarbonyl- $\eta^{3:\text{CH}}$ -1-methylen-2,5,7-trimethyl-6-cyclononen-2-yl-mangan (**6**) mit Kohlenmonoxid*

50 mg (0,16 mmol) $[\text{Mn}(\eta^{3:\text{CH}}\text{-C}_{13}\text{H}_{21})(\text{CO})_3]$ (**6**) werden in 20 ml *n*-Hexan gelöst und wie **4** mit Kohlenmonoxid umgesetzt. Innerhalb von 10 s reagiert **6** quantitativ zu Tetracarbonyl- η^3 -1-methylen-2,5,7-trimethyl-6-cyclononen-2-yl-mangan (**7**), das nach Abziehen des Lösemittels als blaßgelbes Öl zurückbleibt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert wird.

*Röntgenstrukturanalyse von Tricarbonyl- $\eta^{3:\text{CH}}$ -1-methylen-2-methyl-6-cyclononen-2-yl-mangan (**4**)*

Die Röntgendaten von $[\text{Mn}(\eta^{3:\text{CH}}\text{-C}_{11}\text{H}_{17})(\text{CO})_3]$ (**4**) wurden auf einem CAD4-Vierkreis-Diffraktometer (Enraf-Nonius) gesammelt. Die Struktur wurde durch Patterson- und Differenz-Fourier-Synthese gelöst. Das verbrückende Wasserstoffatom wurde durch die Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert. In den weiteren Verfeinerungen wurde der C–H-Bindungsabstand entsprechend anderen vergleichbaren Strukturen [8] fixiert. Die übrigen H-Atome wurden anhand der geometrischen Umgebung der C-Atome berechnet und die Lageparameter in Abhängigkeit von den Bewegungen der zugehörigen C-Atome frei verfeinert. Dagegen wurden die Temperaturfaktoren äquivalenter H-Atome gemeinsam verfeinert [21]. Die röntgenographischen Daten sind in Tab. III zusammengefaßt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55177, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir der Stiftung Volkswagenwerk, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

- [1] XXXVII. Mitteilung: C. G. Kreiter, W. Michels und R. Exner, *Z. Naturforsch.* **45b**, 793 (1990).
- [2] C. G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.* **26**, 297 (1986).
- [3] C. G. Kreiter und K. Lehr, in H. Yersin und A. Vogler (Herausg.): *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds*, S. 225, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (1987).
- [4] K. Lehr, Dissertation, Univ. Kaiserslautern (1989).
- [5] C. G. Kreiter, K. Lehr, M. Leyendecker, W. S. Sheldrick und R. Exner, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [6] C. G. Kreiter und K. Lehr, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [7] Die Berechnung der austauschverbreiterten Spektren erfolgte auf einem IBM Personal System/2, Model 55 SX mit dem GEMNMR-Simulationsprogramm, U. Seimet, Diplomarbeit, Univ. Kaiserslautern (1990). Das GEMNMR-Simulationsprogramm läuft auf der GEM^(R)/3-graphischen Benutzeroberfläche (Digital Research Inc.) und verwendet für die Spektrenberechnung die Algorithmen des DNMR 3-Programms, G. Binsch und D. A. Kleier, „The Computation of Complex Exchange Broadened NMR Spectra“, Program 140, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University (1969); D. A. Kleier und G. Binsch, *J. Magn. Reson.* **3**, 146 (1970).
- [8] C. G. Kreiter, M. Leyendecker und W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **302**, 217 (1986).
- [9] D. J. Wink, N.-F. Wang und J. P. Springer, *Organometallics* **8**, 259 (1989); N.-F. Wang, D. J. Wink und J. C. Dewan, *Organometallics* **9**, 335 (1990).
- [10] J. J. La Placa und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **4**, 778 (1965).
- [11] D. M. Roe, P. M. Bailey, K. Moseley und P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1273.
- [12] R. K. Brown, J. M. Williams, A. J. Schultz, G. D. Stucky, S. D. Ittel und R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 981 (1980).
- [13] M. Brookhart und M. Green, *J. Organomet. Chem.* **250**, 395 (1983).
- [14] M. Brookhart, M. L. H. Green und L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **36**, 1 (1988).
- [15] P. Bladon, G. A. M. Monro, P. L. Pauson und C. A. L. Mahaffy, *J. Organomet. Chem.* **221**, 179 (1981).
- [16] M. Brookhart, W. Lamanna und A. R. Pinhas, *Organometallics* **2**, 638 (1983).
- [17] O. W. Howarth, C. A. McAteer, P. Moore und G. E. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 506.
- [18] W. Lamanna und M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 989 (1981).
- [19] M. Brookhart, W. Lamanna und A. R. Pinhas, *Organometallics* **2**, 638 (1983).
- [20] D. Seyferth, E. W. Goldmann und J. Porner, *J. Organomet. Chem.* **208**, 189 (1981).
- [21] G. M. Sheldrick, *SHELX-76 Program System*, Univ. Cambridge/England (1976).