Photochemische Reaktionen von Übergangsmetall-Organyl-Komplexen mit Olefinen, VI [1]

Reaktionen von Tricarbonyl- η^5 -2,4-cyclohexadienyl-mangan mit konjugierten Dienen

Photochemical Reactions of Transition Metal Organyl Complexes with Olefins, VI [1]

Reactions of Tricarbonyl (η^5 -2,4-cyclohexadienyl)manganese with Conjugated Dienes

Cornelius G. Kreiter* und Klaus Lehr

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

Z. Naturforsch. **46b**, 1377–1383 (1991); eingegangen am 4. April 1991

Diene Controlled C–C Bond Formation, Manganese, Photochemical Reactions

Tricarbonyl- η^5 -2,4-cyclohexadien-1-yl-manganese (**1**) was reacted photochemically at 253 K with simple conjugated dienes. Four different types of products were obtained, depending upon the dienes. With 1,3-butadiene (**A**) dicarbonyl- $\eta^{4,3}$ -1-(3-buten-1,2-diyl)-2,4-cyclohexadiene-manganese (**2A**) is isolated. 2-Methyl-1,3-butadiene (**B**) yields the methyl-substituted diastereomeric dicarbonyls **2B**, **2B'**, the [4+5]-cycloadduct tricarbonyl- $\eta^{3,2}$ -3-methyl-bicyclo[4.3.1]-3,8-decadien-7-yl-manganese (**3B**) and tetracarbonyl- η^3 -4-methylene-bicyclo[4.3.1]-8-decen-3-yl-manganese (**4B**) with an exocyclically coordinated tetracarbonylmanganese fragment. With 2,3-dimethyl-1,3-butadiene (**C**) only the [4+5]-cycloadduct **3C** and the tetracarbonyl **4C** are obtained. No CC-bond formation is observed with *E,E*-2,4-hexadiene (**D**) and 1,3-cyclohexadiene (**E**). Carbonyl- η^5 -2,4-cyclohexadien-1-yl- η^4 -*E,E*-2,4-hexadiene-manganese (**5D**), and carbonyl- η^4 -1,3-cyclohexadiene- η^5 -2,4-cyclohexadien-1-yl-manganese (**5E**) are the only products. The complexes were separated and purified by HPL chromatography. Their constitutions were determined by IR and NMR spectroscopy.

Einleitung

Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-mangan und seine Derivate enthalten fünfgliedrige, U-förmige Ketten aus sp^2 -hybridisierten C-Atomen. Diese Kohlenstoff-Ketten reagieren mit einfachen konjugierten Dienen in einer photochemisch induzierten, vom Mangan gesteuerten [4+5]-Cycloaddition. Meist entstehen in glatter Reaktion Tricarbonyl- $\eta^{3,2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan-Komplexe [2–7]. Die Übertragung dieses Reaktionsprinzips auf Tricarbonyl- η^5 -cyclodienylmangan-Komplexe sollte den Weg zu Tricarbonyl- $\eta^{3,2}$ -bicyclo[4.n.1]-dienyl-mangan eröffnen. Um die Gangbarkeit dieses Weges zu überprüfen, wurde Tricarbonyl- η^5 -2,4-cyclohexadienyl-mangan mit konjugierten Dienen photochemisch umgesetzt, worüber im folgenden berichtet werden soll.

Ergebnisse

Tricarbonyl- η^5 -2,4-cyclohexadienyl-mangan (**1**) [8–10] und die konjugierten Diene 1,3-Butadien (**A**), 2-Methyl-1,3-butadien (**B**), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**C**), *E,E*-2,4-Hexadien (**D**), 1,3-Cyclohexadien (**E**), 2,4-Hexadien-1-ol (**F**) sowie 2,4-Hexadiensäuremethylester (**G**) wurden in *n*-Hexan zwischen 253 K und 233 K mit UV-Licht bestrahlt. Während **F** und **G** mit **1** nicht reagieren, ergeben die Diene **A–D** in Abhängigkeit vom Substituentenmuster vier unterschiedliche Komplextypen. Der Reaktionsablauf wird IR-spektroskopisch anhand der ν CO-Banden von **1** und der Produkte kontrolliert. Nach weitgehendem Verbrauch der Ausgangsverbindung bzw. sobald eine Verringerung der Produktkonzentrationen zu erkennen ist, wird die Bestrahlung abgebrochen. Die Reaktionsmischungen werden über Filterflocken filtriert, durch Säulen- oder Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie aufgetrennt und die isolierten Produkte aus *n*-Pentan bei 193 K umkristallisiert.

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

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/91/1000–1377/\$01.00/0

Die Umsetzung von **1** mit 1,3-Butadien (**A**) liefert nach HPL-chromatographischer Aufarbeitung der Reaktionslösung Dicarboxyl- $\eta^{4:3}$ -1-(3-buten-1,2-diyl)-2,4-cyclohexadien-mangan (**2A**), das in Form dunkelroter Rauten anfällt.

Mit 2-Methyl-1,3-butadien (**B**) entstehen vier Verbindungen. Aus der 1. Fraktion wird blaßgelbes, kristallines Tetracarboxyl- $\eta^{3:2}$ -4-methylen-bicyclo[4.3.1]-7-decen-3-yl-mangan (**4B**), aus der 2. Fraktion als Gemisch zwei, **2A** entsprechende, isomere Dicarboxylkomplexen, **2B** und **2B'**, die als rote Rauten kristallisieren, erhalten. Die 3. Fraktion enthält die Ausgangsverbindung **1**, die 4. Fraktion das [4+5]-Cycloaddukt Tricarboxyl- $\eta^{3:2}$ -3-methyl-bicyclo[4.3.1]-3,8-decadien-7-yl-mangan (**3B**), das in gelben Blättchen anfällt.

Ein ähnliches Reaktionsverhalten wie **B** zeigt 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**C**) gegenüber **1**. HPL-chromatographisch werden aus der 1. Fraktion blaßgelbe Kristalle des Tetracarboxylkomplexes **4C**, aus der 2. Fraktion die nicht umgesetzte Ausgangsverbindung **1** und aus der 3. Fraktion das gelbe [4+5]-Cycloaddukt **3C** gewonnen.

den dunkelroten Carbonyl- η^5 -cyclohexadienyl- η^4 -dien-mangan-Komplexen **5D** und **5E**. Diese Komplexe sind in Lösung thermolabil, lassen sich aber bei 233 K an Al₂O₃ chromatographisch reinigen und IR- sowie NMR-spektroskopisch charakterisieren.

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der isolierten Produkte wurden in [D₆]Benzol oder [D₂]Methylenchlorid aufgenommen. Die Zuordnung der Signale basiert auf den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten und ist durch Homo-Entkopplungsexperimente abgesichert. Die chemischen Verschiebungen sind im experimentellen Teil angegeben. Für jeweils einen Vertreter der Di-, Tri- und Tetracarboxyl-Komplexe sind in Abb. 1 Kopplungskonstanten-Diagramme angegeben, aus welchen die auf die ¹H-NMR-Parameter basierende Konstitutionsermittlung ersichtlich ist.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **2A**, dem Produkt der Umsetzung von **1** mit 1,3-Butadien **A**, zeigt in C₆D₆ zwischen δ 0,70 und 4,87 ppm dreizehn Signale einfacher Intensität, die ein zusammenhängendes Spinsystem bilden. Sechs der Signale bei δ 0,88, 1,02, 4,57, 4,73, 2,94 und 3,13 ppm sind aufgrund ihrer Aufspaltungen einem Z-3-Buten-

Abb. 1. Kopplungskonstanten-Diagramme von Dicarboxyl- $\eta^{4:3}$ -1-(3-buten-1,2-diyl)-2,4-cyclohexadien-mangan (**2A**), Tricarboxyl- $\eta^{3:2}$ -3,4-dimethyl-bicyclo[4.3.1]-3,8-decadien-7-yl-mangan (**3C**) und Tetracarboxyl- $\eta^{3:2}$ -3-methyl-4-methylen-bicyclo[4.3.1]-8-decen-3-yl-mangan (**4C**).

Dagegen reagiert **1** mit *E,E*-2,4-Hexadien (**D**) bzw. mit 1,3-Cyclohexadien (**E**) ausschließlich zu

1,2-diyl-, die übrigen sieben einem 2,4-Cyclohexadien-1-yl-Rest zuzuordnen. Damit ist für **2A** ein 1-(Z-3-Buten-1,2-diyl)-2,4-cyclohexadien-Ligand zwingend bewiesen.

Die aus **1** und **B** entstehenden, HPL-chromatographisch nicht trennbaren Verbindungen **2B** und **2B'** liegen im Verhältnis 62:38 vor. Sie ergeben über weite Bereiche ein mit dem von **2A** vergleichbares Kernresonanzspektrum, sind somit als Derivate von **2A** anzusehen. Für die Konstitutionsermittlung sind vor allem die Signale der methylsubstituierten 3-Buten-1,2-diyl-Seitenketten wichtig, da sich die beiden Isomeren lediglich in der Stellung der Methylgruppe voneinander unterscheiden. Beide Komplexe ergeben für die Methylgruppen Singulets bei δ 1,89 bzw. 1,91 ppm. Zwei Singulets bei δ 3,45 und 3,24 ppm von **2B** sind H4'E und H4'Z zuzuweisen, zwischen denen nur eine geringe, nicht mehr aufgelöste geminale Kopplung besteht. Für H2' wird ein Doppeltriplett bei δ 4,68 ppm erhalten, welches lediglich durch Kopplung mit der 1'-Methylengruppe aufgespalten ist. Somit ist für das überwiegende Isomere **2B** die 3'-Stellung der Methylgruppe in der Seitenkette bewiesen. Korrespondierend wird für **2B'** für H4'E, H4'Z und H3' ein ABX-Spinsystem erhalten mit zwei Dubletts bei δ 3,21 und 3,16 ppm sowie einem Doppeldublett bei δ 4,78 ppm, woraus die 2'-Position der Methylgruppe folgt. Die Signale von H2–H5 lassen sich für beide Komplexe lokalisieren und sicher zuordnen. Dagegen ist eine Analyse der zwischen δ 1,51–1,04 ppm überlappenden Signale der je fünf aliphatischen Protonen H1, H1', H1'', H6*exo* und H6*endo* nicht möglich.

Das [4+5]-Cycloaddukt von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**C**) an **1**, Komplex **3C** ergibt acht Signale mit den relativen Intensitäten 2:1:2:2:2:6:1:1, was die zu erwartende C_s -Symmetrie beweist. Die Protonen der Enyl-Einheit (H7,9, H8) ergeben ein Doppeldublett (7,5, 6,5 Hz) bei δ 4,79 ppm und ein Triplet (6,5 Hz) bei δ 4,61 ppm, die der Methylenbrücke ein Doppeltriplett (13,0, 6,5, 6,5, 1,5 Hz) bei δ 1,02 ppm und ein Dublett bei δ 0,11 ppm (13,0 Hz). Das Dublett ist H10 zuzuordnen, welches als Folge der transanularen Wechselwirkung zwischen H10' und H2,5*endo* in Richtung der Enyl-Einheit ausweicht. Dadurch nimmt der Torsionswinkel H10'–C10–C1–H1 ab, der Torsionswinkel H10–C10–C1–H1 zu, was sich in den vicinalen Kopplungskonstanten widerspiegelt.

Gleichermaßen ergeben H2,5*exo* ein Doppeldublett (15,5, 6,5 Hz) bei δ 2,57 ppm, H2,5*endo* dagegen lediglich ein Dublett (15,5 Hz). Die Brückenkopf-Protonen H1,6 zeigen mithin lediglich vicinale Kopplungen (7,5, 6,5, 6,5) zu je drei der fünf benachbarten Protonen. Ähnliche sterische Verhältnisse wurden bereits bei Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-tricarbonyl-chrom(0)-Komplexen beobachtet [11–12]. Allerdings koppeln in diesen Verbindungen die Brückenkopf-Protonen mit vier der fünf benachbarten Protonen und die Methylenbrücken-Protonen zeigen gleich große Kopplungen zu den Brückenkopf-Protonen.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **3B** gleicht weitgehend dem von **3C**. Als Folge des Methylsubstituenten in 3-Position ergeben mit Ausnahme von H1,6 alle von der Ringgeometrie her vergleichbaren Protonenpaare je zwei Signale. Weiterhin tritt bei δ 4,49 ppm ein Dublett für H4 auf. Auch die Kopplungskonstanten entsprechen denen in **3C**. So koppelt das Brückenproton H10, welches bei δ 0,15 ppm als Dublett erscheint, nur mit H10'. Letzteres ergibt ein Doppeltriplett bei δ 1,09 ppm und zeigt darüber hinaus Kopplungen zu H1,6.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Tetracarbonyls **4B**, einem der drei Produkte der Photoreaktion von **1** mit **B**, treten 15 Signale gleicher Intensität auf. Davon bilden dreizehn ein Spin-System, zwei wenig aufgespaltene Dubletts (1,5 Hz) bei δ 1,59 und 2,53 ppm ein zweites. Spin–Spin-Wechselwirkungen und chemische Verschiebungen sprechen für einen 4-Methylen-bicyclo[4.3.1]-8-decen-3-yl-Ligand in **4B**, der über die *exo*-cyclische Methylengruppe und C3, C4 an das $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Fragment koordiniert ist. Bemerkenswert sind die recht unterschiedlichen geminalen Kopplungskonstanten der sp^3 -Methylengruppen mit 12,0 Hz (C2), 13,5 Hz (C5, C10) und 17,0 Hz (C9). Die Protonen der Brücken-Methylengruppe zeigen nur kleine vicinale Kopplungen. Bei tiefstem Feld liegen die Signale der olefinischen Protonen H7, H8.

Das Spektrum der Verbindung **4C** gleicht weitgehend dem von **4B**. Anstelle des Doppeldubletts von H3 erscheint ein Methyl-Singulett bei δ 1,43 ppm. Damit geht auch eine Vereinfachung der Signale der 2-Methylenprotonen einher. Hieraus ist auf einen 3-Methyl-4-methylen-bicyclo[4.3.1]-8-decen-3-yl-Ligand in **4C** zu schließen, der wie in **4B** an das $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Fragment koordiniert ist.

Recht einfach ist das ^1H -NMR-Spektrum von **5D**, dem Produkt der photochemischen Umsetzung von **1** mit *E,E*-2,4-Hexadien (**D**). Es besteht aus acht nahezu äquidistanten Signalen der relativen Intensitäten 1:2:2:1:2:1:6:2. Fünf Signale einfacher Struktur bei δ 2,33, 3,65, 6,35, 2,85 und 1,60 ppm entsprechen dem η^5 -2,4-Cyclohexadien-1-yl. Weiterhin treten bei δ 4,66 ppm ein dublettartiges, bei δ -0,61 ppm ein doppelquartettartiges Signal und bei δ 0,80 ppm ein Dublett (6,1 Hz) auf, die den Protonen H 3,4, H 2,5 und den Methylgruppen eines *E,E*-2,4-Hexadien-Liganden zuzuordnen sind. Sieht man von der Quartett-Aufspaltung von H 2,5 ab, so bilden H 2,5 und H 3,4 ein AA'XX'-Spinsystem, dessen Analyse die Kopplungskonstanten $J_{23} = J_{45} = 8,9$ Hz, $J_{24} = J_{35} = -1,0$ Hz, $J_{34} = 4,5$ Hz und $J_{25} = 0,1$ Hz ergibt. Daraus folgt unmittelbar, daß **5D** einen η^4 -*s-cis-E,E*-2,4-Hexadien-Liganden enthält. Unter Mitberücksichtigung des IR-Spektrums ist **5D** mithin ein einfaches Substitutionsprodukt von **1**, in dem zwei CO-Liganden durch *E,E*-2,4-Hexadien ersetzt sind. Bei Absenkung der Meßtemperatur wird eine von Probe zu Probe wechselnde Verbreiterung der Resonanzen beobachtet. Diese ist nicht auf einen dynamischen Prozeß, sondern auf geringfügige paramagnetische Verunreinigungen zurückzuführen, die durch thermische Zersetzung von **5D** entstehen.

Sehr ähnlich dem ^1H -NMR-Spektrum von **5D** ist das von **5E**. Es zeigt neun Signale mit den relativen Intensitäten 1:2:2:1:2:2:2:1:2. Die Qualität des Spektrums läßt wegen der durch paramagnetische Verunreinigungen bewirkten Linienverbreiterungen nur größere Signalaufspaltungen erkennen. Trotzdem kann die Konstitution von **5E** spektroskopisch sicher ermittelt werden. Die fünf Signale des η^5 -2,4-Cyclohexadien-1-yls besitzen etwas unterschiedlichere chemische Verschiebungen als in **5D**. Die restlichen vier Signale sind für einen η^4 -1,3-Cyclohexadien-Liganden typisch.

Diskussion

Einfache konjugierte Diene werden an Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-mangan (**6**) oder Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl-mangan (**7**) photochemisch meist [4+5]-cycloaddiert [2–7]. Unter den gleichen Bedingungen reagiert Tricarbonyl- η^5 -2,4-cyclohexadienyl-mangan (**1**), welches

einen cyclischen η^5 -Dienyl-Liganden enthält, mit konjugierten Dienen nur noch eingeschränkt in einer [4+5]-Cycloaddition zu Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -bicyclo[4.3.1]-3,8-decadien-7-yl-mangan-Komplexen. In Abhängigkeit von den Substituenten am Dien werden insgesamt vier unterschiedliche Komplex-typen isoliert.

Unerwartet ergibt 1,3-Butadien (**A**) mit **1** in einer Substitutions-Insertions-Reaktion als einziges Produkt Dicarbonyl- $\eta^{4:3}$ -1-(3-buten-1,2-diyl)-2,4-cyclohexadien-mangan (**2A**). Entsprechende Komplexe sind, bei Annahme eines dissoziativen Mechanismus der [4+5]-Cycloaddition als Intermediate anzunehmen [4–6]. Durch Ausbildung einer weiteren CC-Bindung innerhalb des $\eta^{4:3}$ -Trienyl-Liganden entsteht ein 16-Elektronen-Komplex (**10**), der mit CO zum Endprodukt **3** abreagiert.

Auch mit 2-Methyl-1,3-butadien (**B**) werden **2A** entsprechende Dicarbonyle gebildet. **2B** und **2B'** fallen als Diastereomeren-Gemisch mit einem Populationsverhältnis von 62:38 an und tragen in 3- bzw. 2-Position eine Methylgruppe an der 3-Buten-1,2-diyl-Seitenkette. Da als Vorstufe von **2B** und **2B'** Komplexe mit η^2 -koordiniertem Dien-Liganden (**9**) anzunehmen sind, ist aus dem Produktverhältnis **2B**:**2B'** zu schließen, daß **B** bevorzugt zuerst über die nichtmethylierte CC-Doppelbindung am Mangan koordiniert wird und von C 4 die CC-Bindung zum 2,4-Cyclohexadienyl-Liganden ausgebildet wird.

Neben **2B** und **2B'** entsteht aus **1** und **B** auch das [4+5]-Cycloaddukt Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -3-methyl-

bicyclo[4.3.1]-3,8-decadien-7-yl-mangan (**3B**) und als Nebenprodukt Tetracarbonyl- η^3 -4-methylenbicyclo[4.3.1]-8-decen-3-yl-mangan (**4B**). Dieser Komplex dürfte mit einiger Sicherheit aus **3B** durch manganvermittelte 1,5H-Verschiebung eines Methylprotons über **11** entstehen. Durch Addition von CO wird die *endo*-cyclische CC-Doppelbindung vom Metall gelöst und **4B** gebildet.

2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**C**) liefert mit **1** lediglich die **3B** bzw. **4B** entsprechenden Tri- und Tetracarbonyle **3C** und **4C**. Auch **6** und **7** bilden mit **C** Tetracarbonyle mit *exo*-cyclischer $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Gruppe. Allerdings werden in diesen Fällen bevorzugt Tricarbonyl-Komplexe mit C–H–Mn-Dreizentren-Bindung isoliert [7].

2,4-Hexadien (**D**) und 1,3-Cyclohexadien (**E**) substituieren lediglich zwei CO-Liganden in **1** und liefern die Monocarbonyle **5D** und **5E**. Ein ähnliches Verhalten zeigt **7** gegenüber Z-1,3-Pentadien und **E** [1].

Die Reaktivität von **1** gegenüber konjugierten Dienen wird somit von der Art und Stellung der Substituenten kontrolliert. Substituenten an den terminalen Dien-C-Atomen vereiteln eine CC-Verknüpfung mit dem 2,4-Cyclohexadienyl-Liganden. Die Hydroxymethyl- oder Carbomethoxy-Reste in **F** bzw. **G** verhindern offenbar jegliche Produktbildung. Für die [4+5]-Cycloaddition sind Methylsubstituenten in 2- bzw. 2- und 3-Stellung am Dien von Vorteil. Vermutlich erfolgt hierdurch rascher die zweite CC-Verknüpfung zu **10** und die Stabilisierung durch CO-Addition zu den Endprodukten **3**.

Experimenteller Teil

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

Die Photoreaktionen wurden in einer kühlbaren Bestrahlungsapparatur von 250 ml Fassungsvermögen mit einer 150-W-Hg-Tauchlampe (TQ 150, Heraeus Quarzlampen GmbH, Hanau) durchgeführt. Während der Umsetzungen wurde ein leichter Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet.

IR-Spektren an *n*-Hexanlösungen: Spektrophotometer 297 (Perkin-Elmer); Elementaranalysen: Microanalyzer 240 (Perkin-Elmer); ^1H -NMR-

Spektren bei 200 MHz: Puls-FT-NMR-Spektrometer WP 200 (Bruker, Karlsruhe).

Zur Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie wurde ein modular aufgebautes Gerät, bestehend aus drei Pumpen 303, einem Dynamic Mixer 811, einem Manometric Modul 803C und einem UV Detector 116 der Firma Abimed/Gilson (Düsseldorf/Langenfeld) eingesetzt. Dieses Gerät wird über ein Contact Modem von einem IBM PC AT 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 $10\ \mu$.

Die Ausgangsverbindung Tricarbonyl- η^5 -2,4-cyclohexadien-1-yl-mangan (**1**) wurde nach Literaturvorschrift [8, 10] dargestellt. Alle anderen Reagenzien waren handelsübliche Präparate.

Photoreaktion von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]$ (**1**) mit 1,3-Butadien (**A**)

300 mg (1,38 mmol) $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]$ (**1**) und ca. 3 ml 1,3-Butadien (**A**) in 250 ml *n*-Hexan werden bei 253 K mit UV-Licht bestrahlt. Das Fortschreiten der Reaktion wird in regelmäßigen Abständen IR-spektroskopisch kontrolliert. Nach 30 min ist die Ausgangsverbindung **1** praktisch verbraucht. Die Reaktionslösung wird durch eine 3 cm dicke Filterflocken-Schicht filtriert, bei 283 K am Hochvakuum auf ca. 20 ml eingengt und in 5-ml-Portionen HPL-chromatographisch mit *n*-Hexan als Laufmittel in zwei Fraktionen zerlegt. Die 1. Fraktion wird am Hochvakuum zur Trockene gebracht und aus *n*-Pentan bei 193 K umkristallisiert.

1. Fraktion: Dicarbonyl- $\eta^{4,3}$ -1-(3-buten-1,2-diyl)-2,4-cyclohexadien-mangan (**2A**), dunkelrote Rauten. IR: 1984 (s), 1947 (s). ^1H -NMR in C_6D_6 bei 293 K: H 1 1,11 m, H 2 1,78 dd, H 3 4,89 dd, H 4 4,73 dd, H 5 3,61 dd, H 6 *endo* 0,73 dd, H 6 *exo* 1,20 dd, H 1'' 0,88 dd, H 1' 1,02 ddd, H 2' 4,57 ddd, H 3' 4,73 ddd, H 4'Z 2,94 d, H 4'E 3,13 d ppm.

Ausbeute: 20 mg (6% bez. auf **1**).

$\text{MnC}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2$ (244,17)

Ber. C 59,03 H 5,37,

Gef. C 58,6 H 5,33.

2. Fraktion: Tricarbonyl- η^5 -2,4-cyclohexadien-1-yl-mangan (**1**).

Photoreaktion von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]$ (**1**) mit 2-Methyl-1,3-butadien (**B**)

300 mg (1,38 mmol) $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]$ (**1**) und 1 ml 2-Methyl-1,3-butadien (**B**) werden in 250 ml *n*-Hexan bei 233 K 40 min mit UV-Licht

bestrahlt. Die Reaktionslösung wird durch eine 3 cm dicke Filterflocken-Schicht filtriert und HPL-chromatographisch in vier Fraktionen aufgetrennt. Die 1., 2. und 4. Fraktion werden am Hochvakuum zur Trockene gebracht und aus *n*-Pentan bei 193 K umkristallisiert. Die 2. Zone enthält zwei Isomere, die chromatographisch nicht getrennt werden konnten.

1. Fraktion: Tetracarbonyl- η^3 -4-methylen-bicyclo[4.3.1]-8-decen-3-yl-mangan (**4B**), blaßgelbe Kristalle. IR: 2055 (s), 1984 (s), 1970 (vs), 1957 (vs). $^1\text{H-NMR}$ in CD_2Cl_2 bei 293 K: H1 2,19 m, H2 2,64 ddd, H2' 1,67 ddd, H3 2,73 dd, H4Z 1,59 d, H4E 2,53 d, H5 2,08 dd, H5' 2,34 dd, H6 2,44 m, H7 5,81 dd, H8 5,53 dd, H9 2,23 dm, H9' 1,79 dd, H10 2,05 dm, H10' 1,56 ddd.

Ausbeute: 42 mg (10% bez. auf **1**).

$\text{MnC}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4$ (314,22)

Ber. C 57,34 H 4,81,

Gef. C 57,2 H 4,90.

2. Fraktion: Isomerengemisch aus Dicarboxyl- $\eta^{4,3}$ -1-(3-methyl-3-buten-1,2-diyl)-2,4-cyclohexadien-mangan (**2B**) und Dicarboxyl- $\eta^{4,3}$ -1-(2-methyl-3-buten-1,2-diyl)-2,4-cyclohexadien-mangan (**2B'**), rote Rauten. IR: 1984 (s), 1947 (s). $^1\text{H-NMR}$ in C_6D_6 bei 293 K: **2B** H2 2,04 m, H3 5,19 dd, H4 4,91 dd, H5 3,90 dd, H2' 4,68 dt, H3' 1,89 s, H4'Z 3,45 s, H4'E 3,24 s, H1,1',1'',6*exo*,6*endo* 1,51–1,04 ppm. **2B'** H2 2,04 m, H3 5,09 dd, H4 5,04 dd, H5 3,45 dd, H2' 1,91 s, H3' 4,78 dd, H4'Z 3,21 d, H4'E 3,16 d, H1,1',1'',6*exo*,6*endo* 1,51–1,04 ppm.

Ausbeute: 67 mg (22% bez. auf **1**).

$\text{MnC}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2$ (257,91)

3. Fraktion: Tricarbonyl- η^5 -2,4-cyclohexadien-1-yl-mangan (**1**).

4. Fraktion: Tricarbonyl- $\eta^{3,2}$ -3-methyl-bicyclo[4.3.1]-3,8-decadien-7-yl-mangan (**3B**), gelbe Blättchen. IR: 2004 (s), 1936 (sh), 1934 (vs). $^1\text{H-NMR}$ in C_6D_6 bei 293 K: H1,6 2,31 ddd, H2*endo* 1,56 d, H2*exo* 2,42 dd, H3 1,60 s, H4 4,49 d, H5*endo* 1,65 d, H5*exo* 2,73 ddd, H7 4,71 t, H8 4,54 t, H9 4,65 t, H10 0,15 d, H10' 1,09 dt.

Ausbeute: 66 mg (17% bez. auf **1**).

$\text{MnC}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3$ (286,2)

Ber. C 58,75 H 5,28,

Gef. C 58,7 H 5,19.

Photoreaktion von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]$ (**1**) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**C**)

300 mg (1,38 mmol) $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]$ (**1**) und 1 ml 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**C**) werden in 250 ml *n*-Hexan bei 233 K 80 min mit UV-Licht

bestrahlt. Die Reaktionslösung wird durch eine 3 cm dicke Filterflocken-Schicht filtriert und HPL-chromatographisch in drei Fraktionen aufgetrennt. Die 1. und 3. Fraktion werden am Hochvakuum zur Trockene gebracht und aus *n*-Pentan bei 193 K umkristallisiert.

1. Fraktion: Tetracarbonyl- η^3 -3-methyl-4-methylen-bicyclo[4.3.1]-8-decen-3-yl-mangan (**4C**), blaßgelbe Kristalle. IR: 2055 (s), 1984 (s), 1970 (vs), 1957 (vs). $^1\text{H-NMR}$ in CD_2Cl_2 bei 293 K: H1 2,26 m, H2 2,31 dd, H2' 2,07 dd, H3 1,43 s, H4Z 1,99 d, H4E 2,86 d, H5 2,68 dd, H5' 1,86 dd, H6 2,55 m, H7 5,84 dd, H8 5,54 dd, H9 1,77 dd, H9' 2,22 dm, H10 1,66 dm, H10' 1,52 ddd.

Ausbeute: 32 mg (7% bez. auf **1**).

$\text{MnC}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_4$ (328,25)

Ber. C 58,5 H 5,22,

Gef. C 58,5 H 5,19.

2. Fraktion: Tricarbonyl- η^5 -2,4-cyclohexadien-1-yl-mangan (**1**).

3. Fraktion: Tricarbonyl- $\eta^{3,2}$ -3,4-dimethyl-bicyclo[4.3.1]-3,8-decadien-7-yl-mangan (**3C**), gelbe Blättchen. IR: 2004 (s), 1936 (sh), 1934 (vs). $^1\text{H-NMR}$ in C_6D_6 bei 293 K: H1,6 2,37 ddd, H2,5*endo* 1,61 d, H2,5*exo* 2,57 dd, H3,4 1,59 s, H7,9 4,79 dd, H8 4,61 t, H10 1,02 dt, H10' 0,11 d.

Ausbeute: 160 mg (39% bez. auf **1**).

$\text{MnC}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3$ (300,24)

Ber. C 60,01 H 5,71,

Gef. C 59,2 H 5,80.

Photoreaktion von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]$ (**1**) mit *E,E*-2,4-Hexadien (**D**)

300 mg (1,38 mmol) $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]$ (**1**) und 1 ml (10 mmol) *E,E*-2,4-Hexadien (**D**) werden in 250 ml *n*-Hexan bei 233 K 35 min mit UV-Licht bestrahlt. Die Lösung wird über Filterflocken filtriert, das Lösemittel bei 233 K entfernt und der Rückstand bei gleicher Temperatur an Al_2O_3 chromatographiert. Hierbei wird eine rote Fraktion erhalten, die zur Trockene gebracht und aus *n*-Pentan bei 193 K umkristallisiert wird. Carbonyl- η^5 -2,4-cyclohexadien-1-yl- η^4 -2,4-*E,E*-hexadien-mangan (**5D**) fällt in Form dunkelroter Nadelbüschel an. Die C,H-Analyse liefert wegen der Thermolabilität der Verbindung keine brauchbaren Werte. IR: 1942 (vs). $^1\text{H-NMR}$ in CD_2Cl_2 bei 303 K: H1,5 2,33 dd, H2,4 3,65 dd, H3 6,35 t, H6*exo* 2,85 dt, H6*endo* 1,60 d, H1,6 0,80 d, H2,5 –0,61 dq, H3,4 4,66 d.

Ausbeute: 80 mg (24% bez. auf **1**).

$\text{MnC}_{13}\text{H}_{17}\text{O}$ (244,22)

*Photoreaktion von $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_6H_7)]$ (**1**) mit 1,3-Cyclohexadien (**E**)*

300 mg (1,38 mmol) $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_6H_7)]$ (**1**) und 1 ml (10 mmol) 1,3-Cyclohexadien (**E**) werden in 250 ml *n*-Hexan bei 233 K 20 min einer UV-Strahlung ausgesetzt. Die Lösung wird über Filterflocken filtriert, das Lösemittel bei 233 K entfernt und der Rückstand bei gleicher Temperatur an Al_2O_3 chromatographiert. Die anfallende rote Fraktion wird zur Trockene gebracht und aus *n*-Pentan bei 193 K umkristallisiert. Carbonyl- η^4 -1,3-cyclohexadien- η^5 -2,4-cyclohexadien-1-yl-mangan (**5E**) fällt in Form dunkelroter Nadeln an. Die

C,H-Analyse liefert wegen der Thermolabilität der Verbindung keine brauchbaren Werte. IR: 1942 (vs). 1H -NMR in CD_2Cl_2 bei 293 K: H 1,5 2,96 dd, H 2,4 3,98 dd, H 3 6,12 t, H 6_{exo} 3,04 dt, H 6_{endo} 2,02 d, H 1,4 2,20 m, H 2,3 4,90 m, H 5,6_{exo} 2,08 m, H 5,6_{endo} 1,38 m.

Ausbeute: 43 mg (15% bez. auf **1**).

$MnC_{13}H_{15}O$ (242,20)

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

-
- [1] C. G. Kreiter, K. Lehr und R. Exner, *J. Organomet. Chem.* **411**, 225 (1991).
[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*, p. 225, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1987).
[4] K. Lehr, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1989).
[5] C. G. Kreiter, K. Lehr, M. Leyendecker, W. S. Sheldrick und R. Exner, *Chem. Ber.* **124**, 3 (1991).
[6] C. G. Kreiter und K. Lehr, *J. Organomet. Chem.* **406**, 159 (1991).
[7] C. G. Kreiter, K. Lehr und G. Heeb, *Z. Naturforsch.* **46b**, 941 (1991).
[8] G. Winkhaus, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3807.
[9] M. R. Churchill und F. R. Sholer, *Inorg. Chem.* **8**, 1950 (1969).
[10] P. Bladon, G. A. M. Munro, P. L. Pauson und C. A. L. Mahaffy, *J. Organomet. Chem.* **221**, 79 (1981).
[11] S. Özkar, H. Kurz, D. Neugebauer und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **160**, 115 (1978).
[12] C. G. Kreiter und H. Kurz, *Chem. Ber.* **116**, 1494 (1983).