

Die photochemische Reaktion von Decacarbonyldimangan(0) mit 1,3-Butadien

Cornelius G. Kreiter* und Wolfgang Lipps

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Paul-Ehrlich-Str., D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 8. Juli 1981

Die photochemische Reaktion von Decacarbonyldimangan(0) mit 1,3-Butadien bei 253 K in *n*-Hexan führt zu vier zweikernigen Mangankomplexen, die durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie voneinander getrennt werden können: μ -[2-4- η -1- σ -(2-Buten-1,4-diy)]-enneacarbonyldimangan(I), $(\text{CO})_4\text{MnC}_3\text{H}_4\text{CH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ (1), μ -[η -(1,3-Butadien)]-octacarbonyldimangan(0), $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{C}_4\text{H}_6$ (2), und zwei diastereomere Octacarbonyl- μ -[1-3- η :5-7- η -(1,5-octadien-3,7-diy)]-dimangan(I)-Komplexe, $(\text{CO})_4\text{MnC}_3\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_3\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_4$ (3, 4). 3 und 4 lagern sich bei Raumtemperatur langsam hauptsächlich in die *E*-Isomeren 5 und 6 um. Bei 69°C wird 3 durch eine 1,4-H-Verschiebung in Octacarbonyl- μ -[1-3- η :4-6- η -(1,4-octadien-3,6-diy)]-dimangan(I), $(\text{CO})_4\text{MnC}_3\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_4$ (7), übergeführt. Die Konstitutionen der neuartigen η -Enyl-Komplexe 1 und 3–7 konnten aus IR-, NMR- und massenspektroskopischen Daten abgeleitet werden. Ein möglicher Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

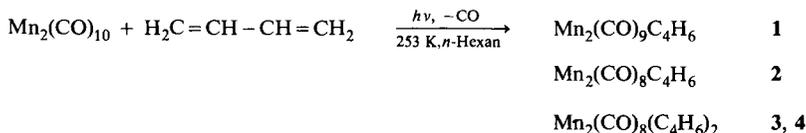
The Photochemical Reaction of Decacarbonyldimangan(0) with 1,3-Butadiene

The photochemical reaction of decacarbonyldimangan(0) with 1,3-butadiene at 253 K in *n*-hexane yields four dinuclear manganese complexes, which can be separated by high pressure liquid chromatography: μ -[2-4- η -1- σ -(2-butene-1,4-diy)]-enneacarbonyldimangan(I), $(\text{CO})_4\text{MnC}_3\text{H}_4\text{CH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ (1), μ -[η -(1,3-butadiene)]-octacarbonyldimangan(0), $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{C}_4\text{H}_6$ (2), and two diastereomeric octacarbonyl- μ -[1-3- η :5-7- η -(1,5-octadiene-3,7-diy)]-dimangan(I) complexes, $(\text{CO})_4\text{MnC}_3\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_3\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_4$ (3, 4). 3 and 4 are slowly rearranged at room temperature mainly into the *E*-isomers 5 and 6. At 69°C a 1,4-H-shift converts 3 to octacarbonyl- μ -[1-3- η :4-6- η -(1,4-octadiene-3,6-diy)]-dimangan(I), $(\text{CO})_4\text{MnC}_3\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_4$ (7). Structural proof for the novel η -enyl complexes 1 and 3–7 was obtained from IR, NMR, and mass spectral data. A possible reaction mechanism is discussed.

Im Rahmen unserer stereochemischen Untersuchungen an Übergangsmetallkomplexen konjugierter Diene^{1,2)} wandten wir unser Interesse den 1,3-Butadienkomplexen zu, die sich von Decacarbonyldimangan(0) ableiten. Die Darstellung verschiedener solcher Komplexe durch Bestrahlung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in Gegenwart von 1,3-Butadien wurde vor kurzem beschrieben³⁾, doch konnte bisher nur ein Vertreter strukturell eindeutig charakterisiert werden, nämlich das schon länger bekannte μ -[η -(1,3-Butadien)]-octacarbonyldimangan(0)^{4,5)}.

Wir haben die photochemische Reaktion von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit 1,3-Butadien bei 253 K in *n*-Hexan durchgeführt. Unter diesen Bedingungen ist das eingesetzte $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ nach 60 min nahezu vollständig verbraucht. Die Bildung schwerlöslicher Produkte wird

nicht beobachtet. Der Reaktionsverlauf wurde IR-spektroskopisch anhand der νCO -Banden verfolgt und das Reaktionsgemisch durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie in seine Komponenten zerlegt. Es zeigt sich, daß vier zweikernige Mangankomplexe der Zusammensetzung $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{C}_4\text{H}_6$ (**1**), $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{C}_4\text{H}_6$ (**2**) und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{C}_4\text{H}_6)_2$ (**3**, **4**) in nennenswerten Mengen entstehen.



Die ungefähren Konzentrationsverhältnisse der im Reaktionsgemisch enthaltenen Dimangankomplexe lassen sich aus den HPL-Chromatogrammen abschätzen (Abb. 1). Je nach Bestrahlungsdauer fallen **1** oder **3** und **4** als Hauptprodukte an. Wie schon berichtet⁶⁾, ist nach kurzer Bestrahlungzeit (10 min) **1** neben unverbrauchtem $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ die Hauptkomponente in der Reaktionslösung. Bei fortgesetzter Bestrahlung wird **1** zugunsten von **3** und **4** wieder verbraucht. **2** wird viel langsamer als **1** und nur in geringer Menge gebildet. Komplex **2** wurde anhand des IR-Spektrums als das bereits bekannte $\mu\text{-}[\eta\text{-}(1,3\text{-Butadien})]\text{-octacarbonyldimangan(0)}$ ^{4,5)} erkannt, **1**, **3** und **4** sind vor unseren Untersuchungen nicht beschrieben worden.

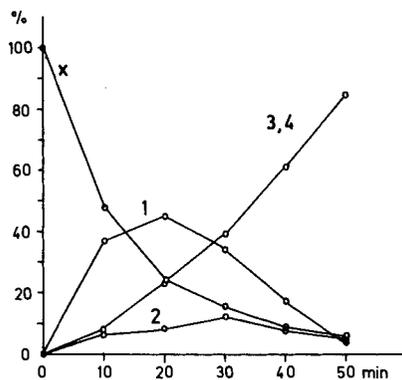
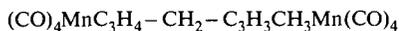


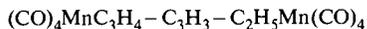
Abb. 1. Konzentrationsänderung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und der photochemischen Produkte $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{C}_4\text{H}_6$ (**1**), $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{C}_4\text{H}_6$ (**2**) und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{C}_8\text{H}_{12}$ (**3**, **4**) innerhalb von 50 min Bestrahlung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und 1,3-Butadien in *n*-Hexan. x = $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

Komplex **1** wird in Form gelber Plättchen erhalten. **2** bildet orange Kristalle.

Die präparative HPLC ermöglicht keine vollständige Trennung der isomeren Komplexe **3** und **4**. **3** fällt hierbei, mit mehr oder weniger großen Mengen an **4** verunreinigt, in Form feiner, farbloser Kristalle an. **4** ist in *n*-Hexan schwerer löslich als **3** und bleibt beim Extrahieren des Gemisches mit *n*-Hexan weitgehend zurück. Aus der Lösung kann **3** recht rein erhalten werden. Dagegen konnten von **4** nur angereicherte Proben, die stets mit **3** verunreinigt waren, durch Sammeln der ansteigenden Flanke des HPLC-Peaks isoliert werden.



5, 6 (EEE)



7

Läßt man Lösungen von **3** und **4** mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen, so findet eine Isomerisierung statt. Es entstehen in erster Linie zwei, NMR-spektroskopisch von **3** und **4** deutlich unterscheidbare Komplexe **5** und **6**. Erhitzt man dagegen Lösungen von **3** und **4** in *n*-Hexan zum Sieden, entsteht in guten Ausbeuten ein weiterer Komplex **7**, der die gleiche Zusammensetzung wie **3**–**6** aufweist. Während **7** durch HPLC von gleichzeitig entstandenen Verunreinigungen abgetrennt werden kann, gelingt dies bei **5** und **6** nicht, da am Trägermaterial **3** und **4** zurückgebildet werden.

Spektroskopische Daten

IR-Spektren

Der Komplex **1** zeigt im νCO -Bereich 7 Banden (Tab. 1). Durch Vergleich mit den einkernigen Komplexen Pentacarbonylphenylmangan(I), $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{C}_6\text{H}_5$ (**8**), und (η -Allyl)tetracarbonylmangan(I), $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{C}_3\text{H}_5$ (**9**)⁷, kann aufgrund von Lage und Intensität der Banden eine Auftrennung und Zuordnung der Banden zu einer $\text{Mn}(\text{CO})_5$ - und einer *cis*- $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Gruppierung vorgenommen werden. Eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Einheiten wird nicht beobachtet. Für **3** erkennt man 4 Banden, die zum Teil aufgespalten sind. Diese weisen auf zwei sich wenig oder nicht beeinflussende, aber recht ähnliche *cis*- $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Gruppen hin. Ebenso werden für **5**, **6** und **7** je vier aufgespaltene oder verbreiterte νCO -Banden erhalten. Eine Korrelation mit den νCO -Banden von **9** liegt nahe. Das νCO -Spektrum von **2** wurde bereits anderweitig beschrieben^{3,4}).

Tab. 1. νCO -Banden (cm^{-1}) von $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{C}_4\text{H}_6$ (**1**), $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{C}_4\text{H}_6)_2$ (**3**, **5**, **6**, **7**), $\text{C}_6\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$ (**8**) und $\text{C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_4$ (**9**) in *n*-Hexan-Lösung

	A_1^1	$\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Rest		B_2	A_1^1	$\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Rest	
		B_1	A_1^2			E	A_1^2
1	2060	1989	1972	1958	2105	2011	1998
3	2070	1995	1979	1956			
	2060	1991	1975 ^{a)}	1961			
5, 6	2070	1995	1979	1963			
	2061	1993 ^{a)}	1975 ^{a)}	1961 ^{a)}			
7	2054 ^{b)}	1994 ^{b)}	1979 ^{b)}	1963 ^{b)}			
8	–	–	–	–	2112	2020	2000
9	2070	1995	1979	1960	–	–	–

a) Schulter. – b) Verbreitert.

Massenspektren

Im Massenspektrum zeigt Komplex **1** nicht den aufgrund der IR- und analytischen Daten erwarteten M^+ -Peak bei $m/e = 416$. Das schwerste Molekül-Ion erscheint bei $m/e = 332$ entsprechend $(M - 3\text{CO})^+$. Hiervon werden sechs weitere CO-Gruppen und zwei Manganatome sukzessive abgespalten. Bei Komplex **3** beobachtet man den

M⁺-Peak bei $m/e = 442$, die stufenweise Abspaltung von acht CO-Gruppen und einen Peak bei $m/e = 108$, der einem C₈H₁₂-Kohlenwasserstoff zugeordnet werden kann.

NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe 1–7 wurden bei 200 MHz aufgenommen und konnten durch Homoentkopplungsexperimente weitgehend analysiert werden. Die Korrelation mit den ¹³C-NMR-Signalen gelang mit Hilfe selektiver Protonenentkopplung.

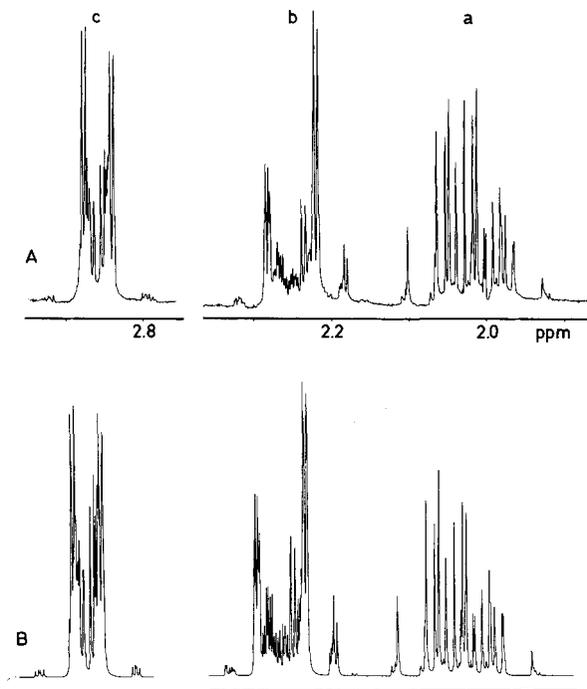


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektrum von μ -[η -(1,3-Butadien)]-octacarbonyldimangan(0) (2) in [D₂]Dichlormethan. Meßfrequenz 200 MHz, Meßtemperatur 298 K.
A) Experimentelles Spektrum mit künstlich verringerter Linienbreite (LB = -0.55; GB = 0.15) durch Gauß-Multiplikation des FID.
B) Berechnetes Spektrum

Besonders einfach sind die NMR-Spektren von 2. Der Butadienligand zeigt im ¹H-NMR-Spektrum drei Multipletts, die ein AA'BB'XX'-Spinsystem bilden (Abb. 2). Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten wurden mit dem PANIC-Iterationsprogramm⁸⁾ bestimmt. Im ¹³C-NMR-Spektrum erhält man für den Butadienliganden zwei und für die Carbonylliganden drei, bei 223 K noch etwas durch Quadrupolwechselwirkung verbreiterte Signale, deren relative Intensitäten sich etwa wie 1 : 1 : 2 verhalten. Die ¹J(¹³C-¹H)-Kopplungskonstanten des Methylen- und Methinsignals sind charakteristisch für sp²-hybridisierte Kohlenstoffatome.

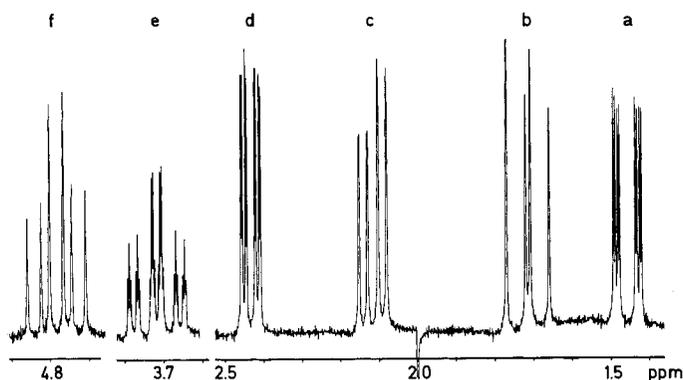


Abb. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von μ -[2-4- η -1- σ -(2-Buten-1,4-diy)]-enneacarbonyldimangan(I) (**1**) in $[\text{D}_2]$ Dichlormethan. Meßfrequenz 200 MHz, Meßtemperatur 298 K. Die Linienbreite des Spektrums ist durch eine Gauß-Multiplikation des FID (LB = -0.4; GB = 0.1) künstlich verringert

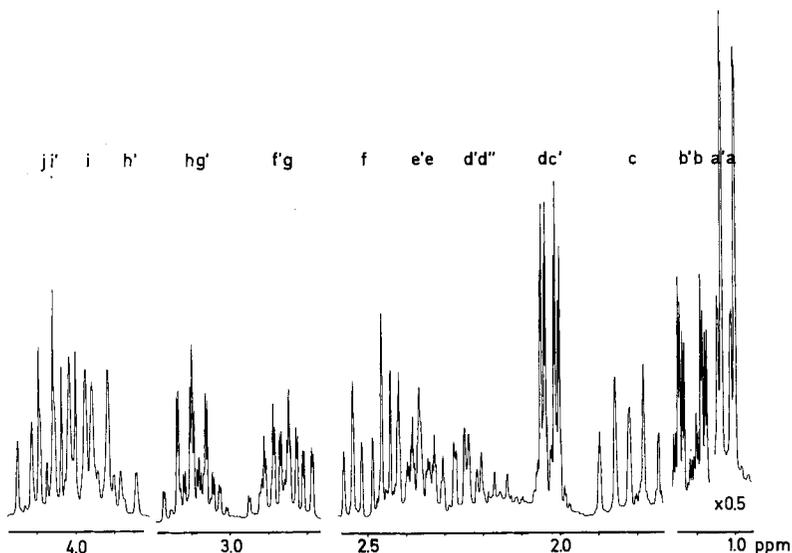


Abb. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Octacarbonyl- μ -[1-3- η :5-7- η -(1,5-EEZ-octadien-3,7-diy)]-dimangan(I) (**3**, **4**) in $[\text{D}_6]$ Benzol (200 MHz, 298 K, LB = -0.6; GB = 0.3). Es handelt sich um eine Mischung von 85% **3** und 15% **4**, die durch HPLC-Auftrennung des Reaktionsgemisches nach 1 h Bestrahlung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und 1,3-Butadien in *n*-Hexan resultiert. **3**: Signale a-j; **4**: Signale a'-j' und d''

Etwas komplexer sind die NMR-Spektren von **1** und **3-7**. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** werden für den C_4H_6 -Liganden zwischen $\delta = 1.4$ und 4.8 sechs durch Spin-Spin-Wechselwirkung aufgesplante, gleichintensive Signale verhältnismäßig einfacher Struktur beobachtet (Abb. 3, Tab. 2). Sämtliche Signale sind gegenüber denen des freien 1,3-Butadiens um 1.5 bis 3.7 ppm nach höheren Feldern verschoben. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **1** bietet ein korrespondierendes Bild. Es werden zwei Methin- und zwei

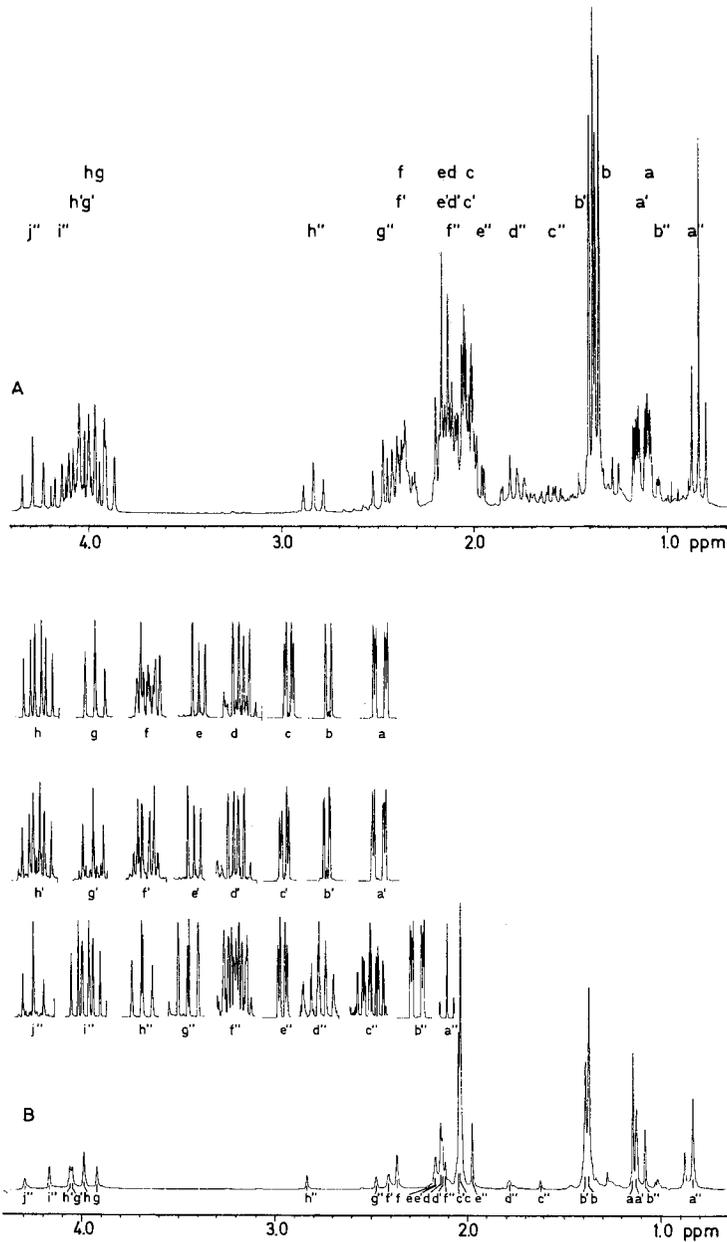


Abb. 5. ¹H-NMR-Spektrum von Octacarbonyl- μ -[1-3- η :5-7- η -(1,5-*EEE*-octadien-3,7-diyl)]-dimangan(I) (**5**, **6**) und Octacarbonyl- μ -[1-3- η :4-6- η -(1,4-octadien-3,6-diyl)]-dimangan(I) (**7**) in [D₆]Benzol (200 MHz, 298 K, LB = -0.4; GB = 0.2). Die Mischung aus 40% **5**, 35% **6** und 25% **7** entsteht nach 30 d aus **3** und **4** bei Raumtemperatur.

5: Signale a-h; **6**: Signale a'-h'; **7**: Signale a''-j''.

A) Normales ¹H-NMR-Spektrum, B) 2D-NMR-Spektrum, Projektion und J-Plots

Methylensignale erhalten, die im Vergleich zum freien 1,3-Butadien stark hochfeldverschoben sind. Die Kopplungskonstante $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ des am stärksten hochfeldverschobenen Methylensignals ist mit 140 Hz deutlich kleiner als die der anderen drei Signale mit

Tab. 2. a) ^1H -NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte, rel. TMS) der Komplexe 1–7. In Klammern ungefähre Signalfornen und relative Intensitäten

1, CD_2Cl_2 , 298 K			2, CD_2Cl_2 , 298 K		
Signal	^1H	Zuordnung	Signal	^1H	Zuordnung
a	1.45 (ddd, 1)	4Z	a	2.01 (m, 2)	2, 3
b	1.71 (dd, 1)	1	b	2.25 (m, 2)	1Z, 4Z
c	2.12 (dd, 1)	1'	c	2.85 (m, 2)	1E, 4E
d	2.43 (ddd, 1)	4E			
e	3.71 (dt, 1)	2			
f	4.78 (dt, 1)	3			

3, C_6D_6 , 298 K			4, C_6D_6 , 298 K		
Signal	^1H	Zuordnung	Signal	^1H	Zuordnung
a	1.02 (dd, 3)	8	a'	1.03 (dd, 3)	8
b	1.10 (ddd, 1)	1Z	b'	1.11 (ddd, 1)	1Z
c	1.82 (dt, 1)	4			
d	2.03 (ddd, 1)	1E	c'	2.03 (ddd, 1)	1E
			d', d''	2.24 (dt, 2)	4, 4'
e	2.36 (m, 1)	3	e'	2.39 (m, 1)	3
f	2.50 (dt, 1)	4'			
g	2.85 (m, 1)	5	f'	2.88 (m, 1)	5
h	3.10 (m, 1)	7	g'	3.08 (m, 1)	7
i	3.97 (dd, 1)	6	h'	3.89 (dd, 1)	6
j	4.07 (dt, 1)	2	i'	4.04 (dt, 1)	2

5, C_6D_6 , 298 K			6, C_6D_6 , 298 K		
Signal	^1H	Zuordnung	Signal	^1H	Zuordnung
a	1.13 (ddd, 1)	1Z	a'	1.11 (ddd, 1)	1Z
b	1.36 (dd, 3)	8	b'	1.38 (dd, 3)	8
c	2.02 (ddd, 1)	1E	c'	2.03 (ddd, 1)	1E
d	2.13 (dq, 1)	7	d'	2.12 (dq, 1)	7
e	2.16 (t, 3)		e'	2.16 (t, 3)	
f	2.36 (m, 1)	3,4,4',5	f'	2.40 (m, 1)	3,4,4',5
g	3.92 (t, 1)	6	g'	3.92 (t, 1)	6
h	3.99 (dt, 1)	2	h'	4.06 (dt, 1)	2

7, CD_2Cl_2 , 298 K					
Signal	^1H	Zuordnung	Signal	^1H	Zuordnung
a	1.15 (t, 3)	8	f	2.78 (m, 1)	6
b	1.71 (ddd, 1)	1Z	g	2.92 (dt, 1)	4
c	1.96 (m, 1)	7	h	3.22 (dd, 1)	3
d	2.07 (m, 1)	7'	i	4.86 (t, 1)	5
e	2.59 (ddd, 1)	1E	j	4.96 (dt, 1)	2

b) ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Wert rel. TMS) und $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten in Hz der Komplexe 1, 2, 3 und 7

1, CD_2Cl_2 , 200 K			2, CD_2Cl_2 , 223 K		
^{13}C	$^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$	Zuordnung	^{13}C	$^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$	Zuordnung
13.29	140.4	1	34.18	163.6	1,4
34.43	161.1	4	72.88	161.13	2,3
85.80	153.8	2			
88.38	158.7	3			
210.66 (1)			211.91 (2)		
213.03 (4)			224.48 (1)		CO
216.88 (1)			226.41 (1)		
218.27 (1)		CO			
220.16 (1)					
222.14 (1)					

3, CD_2Cl_2 , 233 K			7, CD_2Cl_2 , 233 K	
^{13}C	$^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$	Zuordnung	^{13}C	Zuordnung
19.64	126	8	17.35	8
37.93	162	1	28.84	7
40.72	126	4	37.63	1
57.16	156	7	65.28	4
68.28	156	5	67.09	3
68.46	156	3	72.86	6
91.93	156	6	90.12	5
92.88	156	2	91.45	2
215.63 (2)				
216.88 (2)				
220.42 (3)		CO		
221.96 (1)				

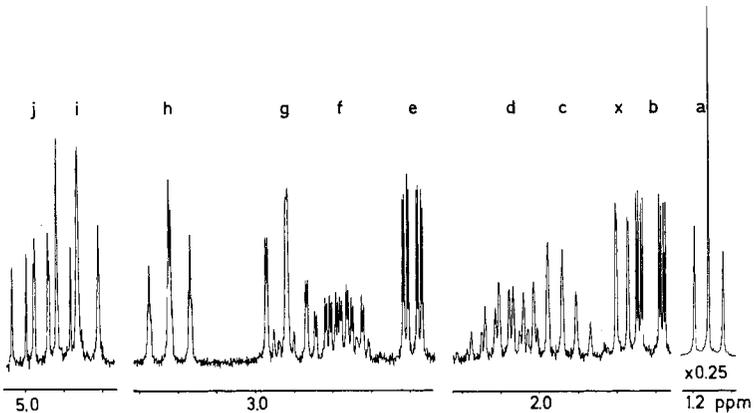


Abb. 6. ^1H -NMR-Spektrum von Octacarbonyl- μ -[1-3- η :4-6- η -(1,4-octadien-3,6-diyl)]-dihydrogen(I) (7) in $[\text{D}_2]$ Dichlormethan (200 MHz, 298 K, LB = -0.4; GB = 0.1)
7: Signale a-j; Signal x ist das Methylsignal von 5

Werten zwischen 154 und 161 Hz, was auf eine Abnahme des s-Charakters dieses Methylenkohlenstoffatoms hindeutet. Bei 200 K werden 6 scharfe Carbonylsignale (Intensitäten 1:1:1:1:4:1) beobachtet.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** wurde in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ aufgenommen (Abb. 4). Man erkennt insgesamt 10 verschiedene Protonensorten, die 9 einzelnen Protonen und einer Methylgruppe zukommen. Sämtliche Signale sind mittelbar oder unmittelbar durch Spin-Spin-Wechselwirkungen miteinander verbunden, woraus geschlossen werden muß, daß das Spektrum einem aus zwei Butadieneinheiten entstandenen $\text{C}_7\text{H}_9\text{CH}_3$ -Liganden entspricht. Die Kopplungskonstanten können teils direkt, teils durch Entkopplungsexperimente erhalten werden.

Protonen von **4** sind stets mit **3** verunreinigt. Die Signale von **4** fallen mit denen von **3** teilweise zusammen, oder sind mit Ausnahme von c und f geringfügig verschoben und zeigen gleiche Signalstruktur. Mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren⁹⁾ können die verschobenen Signale aufgetrennt werden.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **3** erscheinen vier Carbonylsignale mit den ungefähren relativen Intensitäten 1:3:2:2, die aufgrund von Quadrupolwechselwirkungen bei 233 K noch etwas verbreitert sind, ferner zwischen $\delta = 19$ und 93 1 Methyl-, 2 Methylen- und 5 Methinsignale. Das Methylenignal bei $\delta = 40.72$ und das Methylgruppensignal bei $\delta = 19.64$ zeigen $^1J(^{13}\text{C-}^1\text{H})$ -Kopplungen von 126 Hz. Bei den übrigen 6 Signalen des $\text{C}_7\text{H}_9\text{CH}_3$ -Liganden liegt diese Kopplungskonstante zwischen 156 und 162 Hz.

Deutlich unterscheiden sich die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Komplexgemisches **5** und **6** von denen von **3** und **4**. Besonders auffällig ist die Tieffeldverschiebung des Methyldoublets um 0.3 ppm und das Zusammenrücken der 5 Multipletts von **3** zwischen $\delta = 1.8$ und 3.1 zu einem nur noch teilweise analysierbaren, 0.5 ppm breiten Multiplett. Das Methylsignal ist deutlich aus zwei nahe benachbarten Doppeldoublets etwas unterschiedlicher Intensität zusammengesetzt, was auf das Vorliegen zweier, strukturell nahe verwandter Komplexe hinweist.

Im Gegensatz zu **3** und **5**, zu denen die NMR-spektroskopisch ähnlichen Isomeren **4** und **6** nachgewiesen werden können, liegt das thermische Isomerisierungsprodukt **7** nur in einer Form vor. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** zeigt wie das von **3** 10 deutlich separierte Signale (Abb. 6), die eine sichere Bestimmung der Kopplungskonstanten erlauben. Da das Methylsignal als Triplett erscheint, folgt für den Organylliganden von **7** die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_7\text{C}_2\text{H}_5$.

Diskussion

Die Molekülstrukturen der Zweikernkomplexe **1**, **3**, **4**, **5**, **6** und **7** können mit großer Sicherheit aus den IR- und NMR-Spektren gefolgert werden. Zusätzliche Argumente liefern die Massenspektren und die Elementaranalysen. Verbindet man die verschiedenen Protonensorten von **1** bis **7** graphisch mit den zugehörigen Kopplungskonstanten, so ergeben sich die in Abb. 7 dargestellten δ/J -Diagramme.

Die δ/J -Diagramme der C_4H_6 -Liganden von **1** und **2** weisen deutliche Parallelen zum freien Butadien¹⁰⁾ auf. Daraus ist zu schließen, daß das Butadiensystem ohne Protonenwanderung in diese Zweikernkomplexe eingebaut ist.

Unter Beachtung der „Edelgasregel“ sind für einen Komplex der Zusammensetzung $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$ zwei grundlegend verschiedene Strukturen denkbar. Zum ei-

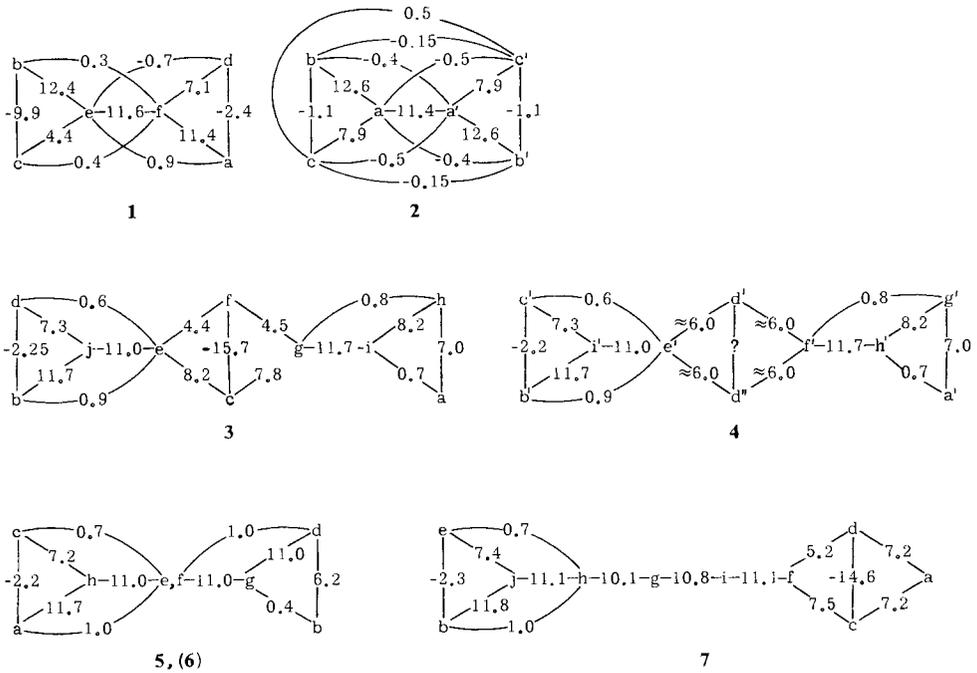
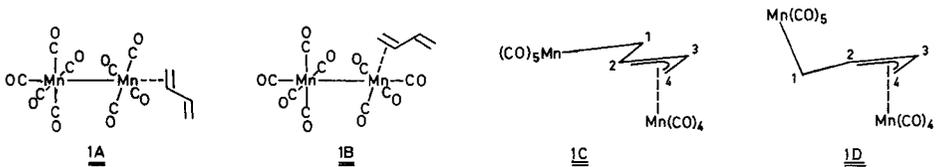


Abb. 7. Graphische Darstellung der ^1H -NMR-Signale und Kopplungskonstanten der Liganden C_4H_6 der Komplexe **1** und **2** sowie der Liganden C_8H_{12} der Komplexe **3** – **7**

nen ist die Koordination einer C=C-Doppelbindung an einer axialen (**1A**) oder äquatorialen (**1B**) Position unter Beibehaltung der Mn–Mn-Bindung möglich. Zum anderen resultieren durch Spaltung der Mn–Mn-Bindung $(\text{CO})_5\text{Mn}$ - und $(\text{CO})_4\text{Mn}$ -Reste. Ersterer benötigt formal ein, letzterer drei Elektronen, die das $\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$ -System unter Ausbildung einer Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung und einer Metall- η -Enyl-Bindung zu liefern vermag. Die 1-Methylengruppe kann in *E*- (**1C**) oder in *Z*-Position (**1D**) stehen. Die NMR-Daten von **1** lassen sich nur mit der Struktur **1C** zwanglos erklären. Die chemischen Verschiebungen beweisen die Bindung aller vier C-Atome an die Manganatome. Die drei sp^2 -C-Atome 2–4 bilden das an den $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Rest koordinierte η -Enyl-System. Die sp^3 -Methylengruppe ist über eine σ -Bindung an den $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Rest geknüpft. Die *E*-Position dieser Methylengruppe folgt aus der Größe der Kopplungskonstante $^3J_{2,3} = 11.5 \text{ Hz}$, die die *anti*-Stellung von 2-H im Enyl-System beweist. Bei **1** handelt es sich mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit um μ -[2–4- η -1- σ -(*E*-2-Buten-1,4-diy)]-enneacarbonyldimangan(I). Das Auftreten von 7 ν_{CO} -Banden ist ebenfalls ein guter Hinweis auf zwei getrennte Carbonylmangan-Reste.



Tab. 3. Denkbare *EZ*-Isomere der Octadiendiyl-Systeme 1,4, 1,5, 1,6 und 2,5

Octadiendiyl	<i>EZ</i> -Isomere				Isomerenzahl
1,4, 1,5	<i>EEE</i>	<i>EEZ</i>	<i>EZZ</i>	<i>ZZZ</i>	8
		<i>EZE</i>	<i>ZEZ</i>		
		<i>ZEE</i>	<i>ZZE</i>		
1,6	<i>EE</i>	<i>EZ</i>	<i>ZE</i>	<i>ZZ</i>	3 ^{a)}
2,5	<i>EEEE</i>	<i>EEEZ</i>	<i>EEZZ</i>	<i>EZZZ</i>	10 ^{a)}
		<i>EEZE</i>	<i>EZEE</i>	<i>ZZEE</i>	
		<i>EZEE</i>	<i>ZEEZ</i>	<i>ZEEZ</i>	
		<i>ZEEE</i>	<i>EZZE</i>	<i>ZZZE</i>	
			<i>ZEZE</i>		
			<i>ZZEE</i>		

a) Bei den Octadiendiylen 1,6 und 2,5 verringert sich wegen der symmetrischen Anordnung der Enyl-Einheiten in der Kohlenstoffkette die Zahl der unterschiedlichen Isomeren.

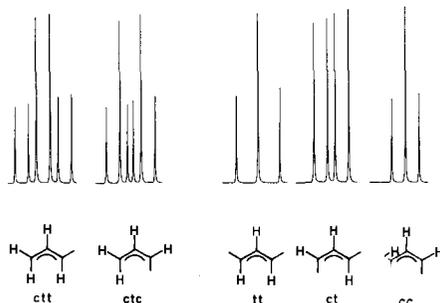


Abb. 8. Ein- und zweifach substituierte Enyl-Systeme. Mögliche Isomere und berechnete⁸⁾ ¹H-NMR-Signale der zentralen Enyl-Protonen

Im Fall von **3** beobachtet man zwei Signale zentraler Enyl-Protonen vom Typ *ctt* (*j*) und *ct* (*i*) (Abb. 4). Berücksichtigt man ferner, daß die Methylgruppe (*a*) mit einem terminalen Enyl-Proton (*h*) und dieses mit *i* mit 7 Hz in Spin-Spin-Wechselwirkung steht, dann muß in **3** das Octadiendiyl-System 1,5 in der *EEZ*-Form vorliegen. Mit **4** angereicherte Proben zeigen weitgehend mit **3** übereinstimmende Signale, nur wenige Signale sind gegeneinander verschoben. Auffällig ist lediglich das Zusammenfallen der Methylen-signale *c* und *f* von **3** zu einem Signal *d',d''* im Fall von **4**. Daraus muß geschlossen werden, daß in **3** und **4** das gleiche Octadiendiyl-System 1,5 vorliegt. Sind an ein solches System zwei $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Reste koordiniert, so resultieren zwei Chiralitätszentren und somit die Möglichkeit von diastereomeren Enantiomerenpaaren.

3 und **4** unterscheiden sich offenbar lediglich durch die Chiralität der beiden Enyl-Systeme. Eine sichere Entscheidung, ob die Kombination *RS*, *SR* oder *RR*, *SS* in **3** vorliegt, ist aufgrund NMR-spektroskopischer Daten nicht zu fällen. Probeweise wird für **3** *SR*, *RS*, für **4** *RR*, *SS* angenommen.

Die Allylssysteme von **3** und **4** sind in der NMR-Zeitskala starr. Dagegen ist mit einer Drehung um die Einfachbindungen zu rechnen, wodurch andere Konformationen als in Abb. 9 gezeigt resultieren.

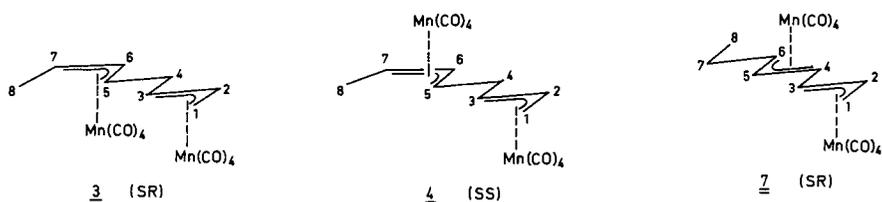


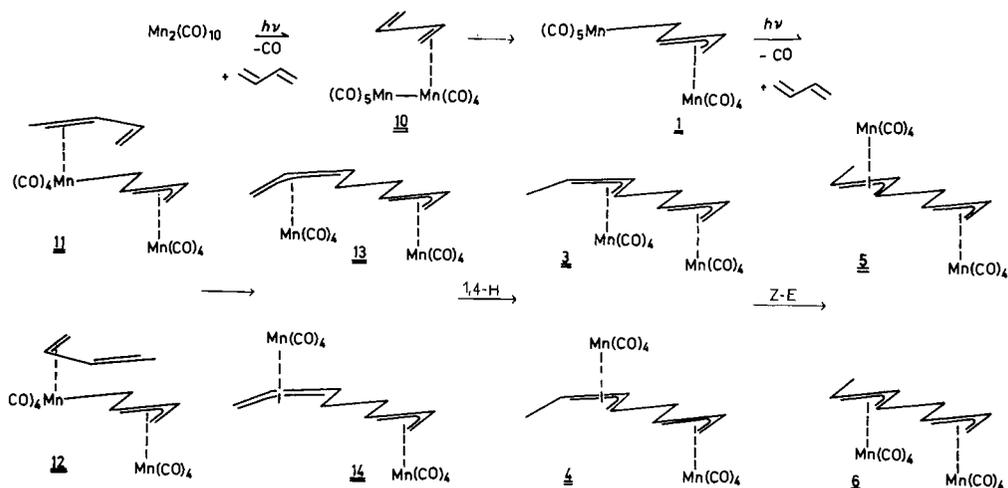
Abb. 9. Darstellung je eines Enantiomeren der diastereomeren Komplexe **3** und **4**

3 und **4** lagern sich bei Raumtemperatur langsam bevorzugt in die isomeren Komplexe **5** und **6** um. Diese zeigen zwei Signale zentraler Enyl-Protonen vom Typ *ctt* und *tt*. Die Methylgruppe steht mit einem Methinproton in Spin-Spin-Wechselwirkung. Damit ist gesichert, daß in **5** und **6** ebenfalls ein Octadiendiyl-Ligand 1,5, aber in der *EEE*-Form vorliegt.

3 wird in siedendem Hexan rasch in **7** übergeführt. Die beiden Signale zentraler Enyl-Protonen sind vom Typ *ctt* und *tt* (Abb. 5). Da das Methylsignal mit zwei Methylen-Protonen koppelt, muß in **7** der Octadiendiyl-Ligand vom Typ 1,4 in der *EEE*-Form vorliegen. Aus der Kopplungskonstante $^3J_{3,4}$, die mit 10.1 Hz nahezu gleichgroß wie $^3J_{2,3}$ in 1,3-Butadien¹⁰ ist, kann der Schluß gezogen werden, daß in **7** die zwei Allyl-Einheiten transoid zueinander angeordnet sind.

Aus sterischen Gründen ist ferner eine transoide Anordnung der beiden Tetracarbonylmangan-Komplexfragmente wahrscheinlich. Im Gegensatz zu **3** und **5** gibt es keinen Hinweis auf eine diastereomere Form von **7**.

Die Bildung der Komplexe **1**, **2**, **3** und **4** bei Bestrahlung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in Gegenwart von 1,3-Butadien kann mit einem einfachen Reaktionsschema erklärt werden.



Eine denkbare Vorstufe für **1** und **2** wäre ein $[\eta^2\text{-(1,3-Butadien)]\text{enecarbonyldimangan(0)}$ (**10**), welches in zwei enantiomeren Formen, von denen nur die *S*-Form gezeigt ist, anfällt. Die freie Doppelbindung des $\eta^2\text{-(1,3-Butadien)}$ -Liganden kann auf zweierlei Arten weiterreagieren: Bevorzugt wird die Mn – Mn-Bindung gespalten und **1** gebildet. In einer Nebenreaktion entsteht,

vermutlich durch photochemisch induzierte Verdrängung eines CO-Liganden an der $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppe, **2** in geringen Mengen.

Ob andere Zwischenstufen, die aus photochemisch angeregtem $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ¹⁴⁾ oder photolytisch entstandenem, radikalischem $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ¹⁵⁾ und 1,3-Butadien gebildet werden, zu **1** und **2** führen, kann aufgrund der experimentellen Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden. Allerdings lassen radikalische Zwischenstufen neben den beobachteten Komplexen auch andere Produkte erwarten, weswegen sie als Zwischenstufen weniger wahrscheinlich sind.

Die Folgeprodukte von **10** sprechen für die Annahmen, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur ganz bestimmte *EZ*-Isomere der Butendiy- und Octadiendiy-Liganden entstehen und η -gebundene π -Systeme stets die selbe Seite dem Metall zuwenden.

Diese Annahmen sind plausibel, wenn man die hohe Aktivierungsenergie für die Rotation um $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen und die Ergebnisse über den Mechanismus der gehinderten Ligandrotation in Olefinkomplexen¹⁶⁾ in Rechnung stellt.

Die Weiterreaktion von **1** mit überschüssigem 1,3-Butadien verläuft nach den gleichen Prinzipien wie bei $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und bei anderen Mangankomplexen des Typs $(\text{CO})_5\text{MnY}$ (z. B. $\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)¹⁷⁾.

Ein CO-Ligand am $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Rest wird in *cis*-Stellung durch einen η^2 -(1,3-Butadien)-Liganden ersetzt. Hierbei ist zu beachten, daß zwei diastereomere Olefinkomplexe **11** und **12**, von denen jeweils nur ein Enantiomeres gezeigt ist, entstehen. Diese reagieren durch Angriff der freien $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung auf die $\text{Mn}-\text{C}-\sigma$ -Bindung weiter zu den Octacarbonyl- μ - $[\eta$ -(1,6-octadien-3,8-diy)]-dimangan-Komplexen **13** und **14**. Obwohl **13** und **14** unter den gewählten Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen nicht isoliert werden können, sprechen die Ergebnisse der photochemischen Umsetzung von Decacarbonyldirhenium mit 1,3-Butadien, die in hohen Ausbeuten entsprechende Komplexe ergibt¹⁸⁾, für deren Existenz als Zwischenstufen. Ein entsprechender Nickelkomplex, μ -[1-3- η :6-8- η -(1,6-Octadien-3,8-diy)]-bis[bromo(triisopropylphosphan)nickel(II)] entsteht ebenfalls aus zwei 1,3-Butadien-Molekülen und Bromomethylbis(triisopropylphosphan)nickel(II)¹⁹⁾. Durch eine 1,4-H-Verschiebung wird **13** bzw. **14** in **3** bzw. **4** übergeführt. Eine bei Raumtemperatur langsam ablaufende *E-Z*-Isomerisierung wandelt **3** und **4** in die Komplexe **5** und **6** um. Die Bildung von **7** erfordert wiederum eine 1,4-H-Verschiebung am Octadiendiy-System.

Insgesamt kann festgehalten werden, daß bei der photochemischen Reaktion (253 K) von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit 1,3-Butadien bevorzugt die Allylkomplexe **1** und **3** entstehen. Der stabile Olefinkomplex **2** entsteht nur als Nebenprodukt. Andere Olefinkomplexe, deren Bildung bei höheren Reaktionstemperaturen beschrieben wurde³⁾, konnten von uns nicht erhalten werden.

Für die Unterstützung unserer Untersuchungen sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* zu sehr großem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt, die benutzten Lösungsmittel waren über P_2O_5 absolutiert, mit Stickstoff gesättigt und über Al_2O_3 (Macherey, Nagel & Co., neutral, Akt.-Stufe 4) filtriert ($l = 50 \text{ cm}$, $d = 3 \text{ cm}$). – Die Bestrahlung der Reaktionslösung erfolgte mit einer Hg-Tauchlampe (TQ 150, Original Hanau Heraeus Quarzlampe GmbH) in einer Apparatur aus Duranglas. – Hochdruckflüssigkeitschromatographie: Analytische und präparative HPLC-Säulen der Firma Knauer (Oberursel, Taunus) (Kieselgel Si 60, 7 μm , 4.6 mm bzw. 16 mm ID, SP 8000-Chromatograph der Firma Spectra Physics GmbH, Darmstadt). Zur Detektion der Eluate diente das Differentialrefraktometer R 403 der Firma Wa-

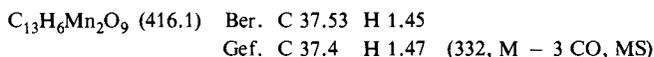
ters, Königstein. – NMR-Spektren: Spektrometer WP 200 (200 MHz ^1H und 50.28 MHz ^{13}C) der Firma Bruker. – Massenspektren: Varian MAT 311. – IR-Spektren: IR-Spektrophotometer 297 der Firma Perkin-Elmer.

Das $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (Ventron GmbH) wurde vor der Verwendung i. Hochvak. sublimiert.

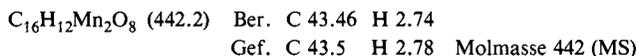
1) μ -[2-4- η -1- σ -(2-Buten-1,4-diyll)]-enneacarbonyldimangan(I) (1), μ -[η -(1,3-Butadien)]-octacarbonyldimangan(0) (2), Octacarbonyl- μ -[1-3- η :5-7- η -(1,5-EEZ-octadien-3,7-diyll)]-dimangan(I) (3, 4): Zu einer Lösung von 750 mg (1.92 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in 225 ml *n*-Hexan kondensiert man ca. 25 ml 1,3-Butadien und bestrahlt 40 min bei 253 K. Nach Filtration über Filterflocken wird die Reaktionslösung auf ca. 20 ml eingengt und je 2 ml davon durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie mit *n*-Hexan getrennt.

1. Fraktion: 140 mg (0.36 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (19%, bezogen auf eingesetztes $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$).

2. Fraktion: Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus *n*-Hexan bei 240 K umkristallisiert. $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{C}_4\text{H}_6$ (1), gelbe Plättchen, 80 mg (10%, bezogen auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$), Schmp. 377 K.

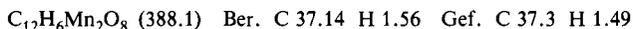


3. Fraktion: Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Gemisch der diastereomeren Komplexe $(\text{CO})_4\text{MnC}_3\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_4$ (3, 4) aus *n*-Hexan bei 240 K umkristallisiert. Feine, farblose Kristalle, 80 mg (13%, bezogen auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$), Schmp. 354 K.



Das Gemisch aus vorwiegend 3 und kleinen Mengen an 4 wird in 100 ml *n*-Hexan aufgeschlämmt, die Lösung filtriert und auf 20 ml eingengt. Dabei kristallisiert 3 bevorzugt aus. Durch Sammeln der ansteigenden Flanke der 3. HPLC-Fraktion erhält man Proben, in denen 4 angereichert ist.

4. Fraktion: Nach Entfernen des Lösungsmittels wird $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{C}_4\text{H}_6$ (2) aus Ether bei 195 K umkristallisiert. Feine, orange Kristalle, 56 mg (8%, bezogen auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$), Schmp. 419 K (Zers.) (Lit. ⁴⁾ 399 K).

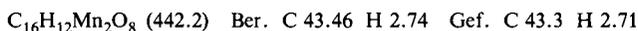


2) Octacarbonyl- μ -[1-3- η :5-7- η -(1,5-EEE-octadien-3,7-diyll)]-dimangan(I) (5, 6): Läßt man Lösungen der Komplexe 3 und 4 in $[\text{D}_2]$ Dichlormethan 7 d bei Raumtemp. stehen, so erfolgt bevorzugt eine Isomerisierung zu 5 und 6. Gleichzeitig werden auch kleine Mengen an 7 gebildet.

3) Octacarbonyl- μ -[1-3- η :4-6- η -(1,4-octadien-3,6-diyll)]-dimangan(I) (7): 110 mg (0.25 mmol) von 3 und 4 werden in 100 ml *n*-Hexan 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration und Einengen auf 10 ml werden 2-ml-Portionen an Kieselgel Si 60 mit Hexan durch HPLC getrennt.

1. Fraktion: $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

2. Fraktion: Nach Entfernen des Lösungsmittels wird $(\text{CO})_4\text{MnC}_3\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_4$ (7) aus *n*-Hexan bei 195 K umkristallisiert. Gelbliches Kristallpulver, 35 mg (32%, bezogen auf 3, 4), Schmp. 381 K.



3. und 4. Fraktion: Gemische von $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Komplexen, die nicht charakterisiert werden konnten.

- 1) C. G. Kreiter und S. Özkar, *J. Organomet. Chem.* **152**, C 13 (1978).
- 2) C. G. Kreiter, S. Stüber und L. Wackerle, *J. Organomet. Chem.* **66**, C 49 (1974).
- 3) M. Zöller und M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **425**, 265 (1976).
- 4) M. L. Ziegler, H. Haas und R. K. Sheline, *Chem. Ber.* **98**, 2454 (1965).
- 5) H. E. Sasse und M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **392**, 167 (1972).
- 6) C. G. Kreiter und W. Lipps, *Angew. Chem.* **93**, 191 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 201 (1981).
- 7) H. D. Kaesz, R. B. King und F. G. A. Stone, *Z. Naturforsch., Teil B* **15**, 682 (1960).
- 8) PANIC-NMR-Simulations/Iterationsprogramm, Bruker Spectrospin, Zürich-Fällanden 1980.
- 9) 2 D-NMR-Programm, Bruker Spectrospin, Zürich-Fällanden 1980.
- 10) R. T. Hobgood und J. H. Goldstein, *J. Mol. Spectrosc.* **12**, 76 (1964); A. V. Cuntliffe, R. Grinter und R. K. Harris, *J. Magn. Reson.* **3**, 299 (1970).
- 11) Framework Molecular Models, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., USA (1965).
- 12) C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **17**, 1976 (1978); G. Erker, J. Wicher, K. Engel, R. Rosenfeld, W. Dietrich und C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6344 (1980).
- 13) M. L. Maddox, S. L. Stafford und H. D. Kaesz, *Adv. Organomet. Chem.* **3**, 1 (1965); I. R. Beattie, J. W. Emsley, J. C. Lindon und R. M. Sabine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1264; B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, R. Benn, E. G. Hoffmann, R. Mynott, G. Schroth, K. Seevogel, J. C. Sekutowski und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **191**, 425 (1980).
- 14) A. Fox und A. Poe, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2497 (1980).
- 15) J. L. Hughey, *J. Organomet. Chem.* **125**, C 49 (1977).
- 16) H. Alt, M. Herberhold, C. G. Kreiter und H. Strack, *J. Organomet. Chem.* **102**, 491 (1975); B. F. G. Johnson und J. A. Segal, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1312.
- 17) W. Lipps, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1980.
- 18) K.-H. Franzreb, Diplomarbeit, Univ. Kaiserslautern 1980.
- 19) M. L. H. Green, H. Munakato und M. J. Smith, *J. Coord. Chem.* **2**, 43 (1972); T. S. Cameron und C. K. Prout, *Acta Crystallogr., Sect. B* **28**, 2021 (1972).

[253/81]