

Photochemische Reaktionen von Übergangsmetall-Organyl-Komplexen mit Olefinen, 3<sup>1)</sup>**[4 + 5]-Cycloaddition konjugierter Diene an Tricarbonyl( $\eta^5$ -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl)mangan**

Cornelius G. Kreiter\*, Klaus Lehr, Michael Leyendecker, William S. Sheldrick und Reiner Exner

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

Eingegangen am 10. Mai 1990

**Key Words:** Manganese-mediated cyclization / Nine-membered carbocycles / Manganese complexes**Photochemical Reactions of Transition Metal Organyl Complexes with Olefines, 3<sup>1)</sup>. – [4 + 5] Cycloaddition of Conjugated Dienes to Tricarbonyl( $\eta^5$ -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl)manganese**

Tricarbonyl( $\eta^5$ -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl)manganese (**1**) reacts photochemically with the acyclic conjugated dienes 1,3-butadiene (**A**), 2-methyl-1,3-butadiene (**B**), (*E*)-1,3-pentadiene (**C**), (*E,E*)-2,4-hexadiene (**D**), 2,4-dimethyl-1,3-pentadiene (**E**), 2,4-hexadien-1-ol (**F**), and methyl 2,4-hexadienoate (**G**) in a formal [4 + 5] cycloaddition to give tricarbonylmanganese complexes with  $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl ligands (**2A** – **2G**). In addition, the reaction of **1** with **A** yields thermolabile [ $\eta^{3:2}$ -1-(3-butene-1,2-diy)-1,3-dimethyl-2,6-cyclononadiene]dicarbonylmanganese (**3A**) and *E,E* and *E,Z* isomers of [ $\eta^3$ -1-(2-bu-

tene-1,1-diy)-1,3-dimethyl-2,6-cyclononadiene]tetracarbonylmanganese (**4A**, **4A'**) as byproducts. Similarly, **1** reacts with **B** to form tetracarbonyl[ $\eta^3$ -1-(3-methyl-2-butene-1,1-diy)-1,3,6-trimethyl-2,6-cyclononadiene]manganese (**4B**) in a side reaction. The crystal and molecular structures of tricarbonyl[ $\eta^{3:2}$ -1,3,5,5,7-pentamethyl-2,6-cyclononadien-1-yl]manganese (**2E**) and of **3A** are determined by X-ray structure analyses. In each of the formally octahedral complexes unusual long manganese-carbon bonds are found for one coordinated CC double bond of the hydrocarbon ligands.

Decacarbonyldimangan reagiert mit acyclischen konjugierten Dienen mit einer Kettenlänge von fünf und mehr Kohlenstoffatomen photochemisch zu äquimolaren Mengen Tetracarbonyl- $\eta^3$ -enyl-mangan und Tetracarbonyl- $\eta^3$ -(*E*)-dienyl-mangan<sup>2,3)</sup>. Thermisch spaltet Tetracarbonyl- $\eta^3$ -(*E*)-dienyl-mangan Kohlenmonoxid ab und wandelt sich in Tricarbonyl- $\eta^5$ -(*Z*)-dienyl-mangan um. Bei Verwendung von 2,4-Hexadien und 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien werden zusätzlich als Nebenprodukte in geringer Menge Tricarbonyl( $\eta^{3:2}$ -4,5,8-trimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan bzw. Tricarbonyl( $\eta^{3:2}$ -1,3,5,5,7-pentamethyl-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan erhalten. Das Substituentenmuster der Cyclononadienyl-Liganden legt eine Cyclisierung durch CC-Verknüpfung von (*Z*)-Dienyl-Ligand und überschüssigem Dien am Mangan in einer formalen [4+5]-Cycloaddition nahe.

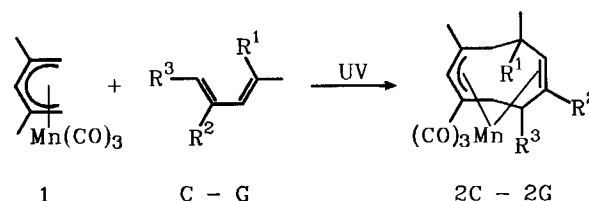
Da die Synthese mittlerer Carbocyclen bei Anwendung rein organischer Methoden mit Schwierigkeiten verbunden ist<sup>4–11)</sup>, schien es sinnvoll zu prüfen, ob die beobachtete Nebenreaktion präparativ für die Darstellung von Neunringen ausgenutzt werden kann. Hierzu wurde Tricarbonyl( $\eta^5$ -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl)mangan mit einfachen konjugierten Dienen photochemisch umgesetzt, worüber im folgenden berichtet wird.

**Präparative Ergebnisse**

Tricarbonyl( $\eta^5$ -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl)mangan (**1**) und die konjugierten Diene 1,3-Butadien (**A**), 2-Methyl-1,3-

butadien (**B**), (*E*)-1,3-Pentadien (**C**), (*E,E*)-2,4-Hexadien (**D**), 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien (**E**), 2,4-Hexadien-1-ol (**F**) und 2,4-Hexadiensäure-methylester (**G**) werden in *n*-Hexan zwischen 223 und 253 K mit UV-Licht bestrahlt. Das Vorschreiten der Reaktionen wird IR-spektroskopisch anhand der  $\nu$ CO Banden kontrolliert. Es entstehen die blaßgelben bis gelben Tricarbonylkomplexe **2C**, **2D**, **2E**, **2F** und **2G**. Die Umsetzungen mit **C**, **F** und **G** liefern wesentlich schlechtere Ausbeuten als die mit **D** oder **E**. Verbindung **2E** wurde bereits früher als Nebenprodukt der Photoreaktion von [ $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ] mit **E** erhalten<sup>12,13)</sup>.

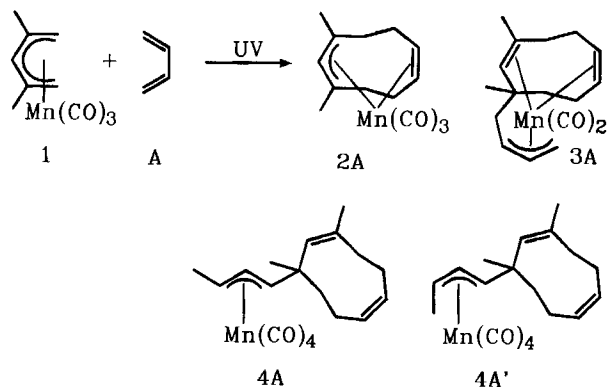
Schema 1



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
C, 2C	H	H	H
D, 2D	H	H	CH <sub>3</sub>
E, 2E	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
F, 2F	H	H	CH <sub>2</sub> OH
G, 2G	H	H	COOCH <sub>3</sub>

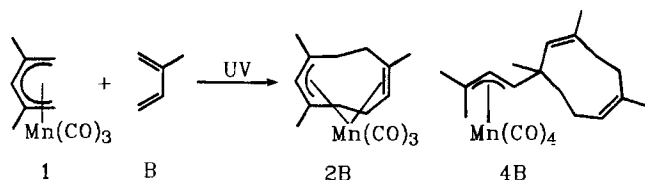
Komplizierter ist das Reaktionsgeschehen bei der Photolyse von **1** und 1,3-Butadien (**A**). Nach kurzer Zeit erfolgt eine Farbänderung der Reaktionslösung von Gelb nach Rot. Die säulenchromatographische Aufarbeitung bei 243 K liefert eine gelbe und eine rote Zone. Aus der roten Zone wird das thermolabile Dicarboxyl **3A** in Form dunkelroter Kristalle isoliert. Die gelbe Zone wird HPL-chromatographisch in vier Fraktionen aufgetrennt. Die beiden ersten enthalten die isomeren Tetracarboxylate **4A** und **4A'**, die dritte Fraktion nicht umgesetztes **1**, die letzte schließlich den Tricarboxylatkomplex **2A**.

Schema 2



Die Umsetzung von **1** mit 2-Methyl-1,3-butadien (**B**) als Dienkomponente zeigt ein einfacheres Produktbild. Neben dem Tetracarboxylat **4B** fällt der Tricarboxylatkomplex **2B** an. Dagegen wird kein Dicarboxylatkomplex isoliert.

Schema 3



### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Wird bei den Komplexen, die durch Addition eines Dienmoleküls an **1** entstehen (**2A–2F**), von einer [4 + 5]-Cycloaddition ausgegangen, so sollten Diene mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie in der *s-cis*-Konformation (**A**, **D**) η<sup>3:2</sup>-2,6-Cyclononadien-1-yl-Komplexe mit C<sub>s</sub>-Symmetrie, Diene mit C<sub>s</sub>-Symmetrie dagegen asymmetrische Komplexe ergeben. Durch die Cycloaddition wandeln sich die vier terminalen sp<sup>2</sup>-C-Atome des η<sup>5</sup>-Dienyl-Liganden und des Diens in sp<sup>3</sup>-C-Atome um. Es verbleiben im entstandenen Neuring noch fünf sp<sup>2</sup>-C-Atome in einer Enyl-Einheit und einer CC-Doppelbindung.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2A** (Tab. 1, 2) erkennt man sieben Signale der relativen Intensitäten 2:1:2:2:2:6:2, woraus unmittelbar C<sub>s</sub>-Symmetrie für **2A** folgt und die [4 + 5]-Cycloaddition bewiesen ist. Im Bereich zwischen δ =

1.80 und 2.31 treten vier sich teilweise überlagernde Multipletts auf, die in guter Näherung ein ABCD-Spinsystem bilden. Die ermittelten Kopplungskonstanten sind typisch für aliphatische Ethylen-Fragmente, die im 1,3-Dimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-Liganden H4, H4', H5, H5' und H8, H8', H9, H9' umfassen. Zwei der Signale (δ = 1.80, 2.07) koppeln mit dem bei tiefstem Feld erscheinenden Multiplett (δ = 4.73), welches den Protonen H6, H7 der koordinierten CC-Doppelbindung zuzuordnen ist. Streng genommen bilden die Protonen an C4–C9 ein AA'BB'CC'DD'XX'-Spinsystem, doch sind die Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen den ABCD-Teilen zu vernachlässigen. Die beiden Singulets bei δ = 3.65, 2.00 entsprechen dem zentralen Enyl-Proton H2 und den Methylgruppen in 1,3-Stellung.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-chemische Verschiebungen der Komplexe **2A–2G**, δ-Werte rel. TMS, ungefähre Signalformen s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett. Lösungsmittel [D<sub>6</sub>]-Benzol, Meßtemperatur 293 K, Meßfrequenz 200 MHz

	2A	2B	2C	2D
1	2.00 s <sup>a)</sup>	2.04 s <sup>a)</sup>	1.98 s <sup>a)</sup>	2.10 s <sup>a)</sup>
2	3.65 s	3.60 s	3.63 s	3.62 s
3	2.00 s <sup>a)</sup>	1.94 s <sup>a)</sup>	1.98 s <sup>a)</sup>	1.94 s <sup>a)</sup>
4	2.18 m	2.70 d	1.49 d	2.00 m
4'	2.31 m	2.74 d	2.11 d	2.00 m
5	1.80 m	0.71 d <sup>a)</sup>	1.45 s <sup>a)</sup>	2.00 m
5'	2.07 m	1.80 m	0.50 s <sup>a)</sup>	2.00 m
6	4.73 m	4.42 dd	4.41 m	1.64 s <sup>a)</sup>
7	4.73 m	4.64 m	1.67 s <sup>a)</sup>	4.45 dd
8	1.80 m	2.54 m	2.70 m	2.00 m
8'	2.07 m	1.80 m	3.11 ddd	2.00 m
9	2.18 m	1.80 m	1.00 ddd	2.00 m
9'	2.31 m	1.80 m	1.77 dt	2.00 m

	2E	2F	2G
1	2.07 s <sup>a)</sup>	1.97 s <sup>a)</sup>	1.99 s <sup>a)</sup>
2	3.62 s	3.58 s	3.55 s
3	2.07 s <sup>a)</sup>	2.00 s <sup>a)</sup>	2.13 s <sup>a)</sup>
4	2.21 dd	2.15 dd	2.54 dd
4'	2.50 dd	2.42 dd	3.10 dd
5	1.05 d <sup>a)</sup>	3.40 m <sup>b)</sup>	3.47 s <sup>c)</sup>
5'	1.97 m	1.92 m	2.71 m
6	4.50 m	4.15 dd	5.09 dd
7	4.50 m	4.07 dd	4.53 dd
8	1.05 d <sup>a)</sup>	1.02 d <sup>a)</sup>	0.90 d <sup>a)</sup>
8'	1.97 m	1.92 m	1.80 m
9	2.21 dd	2.32 m	2.32 m
9'	2.50 dd	2.32 m	2.32 m

<sup>a)</sup> Methyl. — <sup>b)</sup> Methylen, OH 0.65 t. — <sup>c)</sup> Methoxy.

Tab. 2. Geminale und vicinale Kopplungskonstanten (Hz) der Komplexe **2A–2G**. Lösungsmittel [D<sub>6</sub>]-Benzol, Meßtemperatur 293 K, Meßfrequenz 200 MHz

	44'	45	45'	4'5	4'5'	55'	56	5'6	67
2A	15.0	7.5	7.5	7.0	7.0	15.0	5.0	5.0	11.0
2C	15.0	—	9.0	—	7.0	6.5	—	9.0	9.0
2D	15.0	—	6.0	—	6.0	6.5	—	6.5	11.0
2E	14.5	—	—	—	—	—	—	—	—
2F	15.0	—	6.5	—	8.0	6.0	—	5.0	10.0
2G	15.0	—	5.0	—	5.0	—	—	4.0	10.0

	78	78'	88'	89	89'	8'9	8'9'	99'
2B	8.0	8.0	—	—	—	—	—	—
2E	—	—	13.5	13.0	6.0	8.0	7.5	13.5
2F	—	—	5.0	6.5	—	6.5	6.5	—
2G	—	—	7.0	6.5	—	7.5	7.0	15.0

Das Spektrum von **2D** enthält ebenfalls sieben Signale mit den Intensitäten 2:1:2:2:6:2:6, die  $C_3$ -Symmetrie beweisen, so daß bei der Signalzuordnung von einem 1,3,5,8-Tetramethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-Komplex auszugehen ist. Durch die beiden zusätzlichen Methylgruppen vereinfachen sich die Signale der Methylenprotonen in 4,9-Stellung und die der Olefin-Protonen H6, H7. Die chemischen Verschiebungen der Signale von **2D** stimmen bis auf das Dublett der Methylgruppen in 5,8-Position bei  $\delta = 1.05$  nahezu mit denen von **2A** überein.

Die übrigen [4 + 5]-Cycloaddukte sind unsymmetrisch und besitzen daher mehr chemisch unterschiedliche Protonensorten als **2A**, **2D**. Die Signale werden teilweise nicht mehr aufgelöst. Insgesamt besitzen die Signale ähnliche chemische Verschiebungen wie bei **2A**.

Das Spektrum von **2B** enthält drei Methylsingulets bei  $\delta = 1.64, 1.94, 2.10$  sowie mit einfacher relativer Intensität das Singulett von H2 bei  $\delta = 3.62$  und ein Triplett für H7 bei  $\delta = 4.45$  ( $J = 8.0$  Hz). Die Signale der acht Methylenprotonen sind stark überlagert und können nicht analysiert werden.

Komplex **2C**, gewonnen aus **1** und (*E*)-1,3-Pentadien, zeigt zehn Signale der relativen Intensitäten 1:1:1:1:1:3:3:4:3, die anhand ihrer chemischen Verschiebungen und Aufspaltungsmuster leicht zuzuordnen sind. Die beiden Signale bei tiefstem Feld ( $\delta = 4.42, 4.64$ ) entsprechen den Olefin-Protonen H6, H7 ( $^3J_{6,7} = 11$  Hz). Die Methylgruppen in 1,3-Position ergeben Singulets bei  $\delta = 1.94, 2.04$ , die Methylgruppe an C5 ein Dublett bei  $\delta = 0.71$ . Durch Homoentkopplungsexperimente gelingt die Zuordnung von drei Methylensignalen (H4, H4', H8), die übrigen ergeben bei  $\delta = 1.80$  ein gemeinsames Multiplett.

Das Kernresonanzspektrum von **2E** zeigt zwölf Signale (1:1:1:1:1:6:1:3:1:3:1:3). Die bei tiefstem Feld erscheinenden zwei Singulets sind H2 und H6 zuzuordnen. Die fünf Methylgruppen ergeben vier Signale, davon eines mit doppelter Intensität. Ihre Zuordnung wird durch Vergleich mit denen der Komplexe **2A** und **2D** getroffen. Die beiden Dubletts bei  $\delta = 1.45, 2.11$  entsprechen H4, H4', das ABMN-System H8, H8', H9, H9'.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2F**, **2G** gleichen über weite Bereiche den Spektren von **2C**, **2D**. **2F**, **2G** ergeben jeweils zwölf Signale (1:1:1:2:1:2:1:3:3:2:3:1 bzw. 1:1:1:3:1:1:1:2:3:3:1:3), die aufgrund der chemischen Verschiebungen, Aufspaltungsmuster, Intensitäten und durch Vergleich mit **2C** zugeordnet werden. Für die Hydroxymethylgruppe in **2F** werden ein Multiplett bei  $\delta = 3.40$  und ein Triplett bei  $\delta = 0.65$  erhalten. Das Methylsignal der Methoxycarbonylgruppe von **2G** erscheint bei  $\delta = 3.47$ .

Der Dicarbonylkomplex **3A** und die Tetracarbonylkomplexe **4A**, **4A'**, **4B** enthalten Liganden, die sich aus 2,4-Dimethyl-2,4-pentadienyl und zwei Molekülen Dien zusammensetzen. Die  $^1\text{H-NMR}$ -chemischen Verschiebungen sind in Tab. 3 aufgelistet.

Röntgenographisch wird in Komplex **3A** ein 1-(3-Buten-1,2-diyl)-1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien-Ligand gefunden, der über ein Enyl-System und zwei isolierte CC-Doppelbindungen an ein  $\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Fragment koordiniert ist. Mit die-

sem Liganden kann das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3A** korreliert werden. Es setzt sich aus fünfzehn Signalen (1:1:1:1:1:1:2:3:1:1:3:1:1:2:3) zusammen.

Tab. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -chemische Verschiebungen von **3A**, **4A**, **4A'**, **4B**,  $\delta$ -Werte rel. TMS. **3A** in  $\text{C}_7\text{D}_8$  bei 273 K; **4A**, **4A'** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 293 K; **4B** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 293 K. Ungefähre Signalformen (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett)

	<b>3A</b>	<b>4A</b>	<b>4A'</b>	<b>4B</b>
1	0.21 s <sup>a)</sup>	1.24 s <sup>a)</sup>	1.15 s <sup>a)</sup>	1.92 s <sup>a)</sup>
2	1.82 s	5.10 s	4.98 s	4.98 s
3	1.50 s <sup>a)</sup>	1.71 s <sup>a)</sup>	1.66 s <sup>a)</sup>	1.81 s <sup>a)</sup>
4	1.00 m	≈2.15 m	≈2.10 m	≈2.20 m
4'	3.55 m	≈2.15 m	≈2.10 m	≈2.20 m
5	1.90 m	≈2.15 m	≈2.10 m	≈2.20 m
5'	3.25 m	≈2.15 m	≈2.10 m	≈2.20 m
6	2.61 m	5.64 m	5.70 m	1.78 s <sup>a)</sup>
7	2.61 m	5.64 m	5.70 m	5.60 dd
8	1.00 m	≈2.15 m	≈2.10 m	≈2.20 m
8'	3.38 m	≈2.15 m	≈2.10 m	≈2.20 m
9	1.40 m	≈2.15 m	≈2.10 m	≈2.20 m
9'	1.48 m	≈2.15 m	≈2.10 m	≈2.20 m
1'	1.90 m <sup>b)</sup>	2.49 d	3.64 d	3.25 d
2'	4.93 m	4.19 t	4.98 dd	4.31 d
3'	4.75 dt	1.46 d <sup>a)</sup>	3.02 dq	
4'Z	1.62 dd	2.00 m	1.10 d <sup>a)</sup>	1.27 s <sup>a)</sup>
4'E	3.20 dd			1.49 s <sup>a)</sup>

a) Methyl. — b) Methylen.

Die Singulets bei  $\delta = 0.21, 1.50$  repräsentieren die beiden Methylgruppen in 1,3-Stellung am 2,6-Cyclononadienring. Ferner sind die Signale des 3-Buten-1,2-diyl-Restes eindeutig zu identifizieren. H4'Z, H4'E ergeben typische Doppeldubletts bei  $\delta = 1.62, 3.20$ . Die H2'- und H3'-Signale erscheinen teilweise überlagert bei tiefstem Feld. Bei ungewöhnlich hohem Feld findet man zwei Absorptionen ( $\delta = 2.61$  m, 1.82 s), die den olefinischen Protonen H6, H7, H2 zuzuordnen sind. Auch durch Homoentkopplungsexperimente können sieben Signalgruppen, die den zehn  $\text{sp}^3$ -Methylen-Protonen des Neunrings und der Seitenkette entsprechen, nicht völlig zweifelsfrei zugeordnet werden.

**4A**, **4A'**, **4B** gehören zur großen Gruppe substituierter Tetracarbonyl- $\eta^3$ -enyl-mangan-Komplexe. Wie **3A** enthalten sie substituierte 2,6-Cyclononadien-Liganden, sind jedoch nur noch über eine exocyclische Enyl-Einheit an das  $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Fragment koordiniert.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Isomeren **3A**, **3A'** enthalten je neun Signale (2:1:1:1:1:8:3:3:3) und gleichen einander. Man erkennt jeweils zwei Singulets und ein Methyl-dublett. Im Olefinbereich erscheinen ein Multiplett doppelter Intensität, das H6, H7 und ein Singulett, das H2 zukommt. Weiterhin zeigt **3A** bei  $\delta = 4.19$  ein Triplett ( $J = 11.0, 11.0$  Hz), **3A'** dagegen bei  $\delta = 4.98$  ein Doppeldublett (12.5, 7.5 Hz). Diese sind aufgrund der chemischen Verschiebung und der Aufspaltung den zentralen Protonen terminal doppelt substituierter Enylsysteme zuzuordnen. Als Substituenten fungieren eine Methylgruppe sowie der Neuring. In **4A** stehen beide Substituenten in *E*-, in **4A'** die Methylgruppe in *Z*- und der Neuring in *E*-Position. Die Signale der acht Methylenprotonen der Neunringe erscheinen in einem engen Bereich um  $\delta = 2$ .

Das Spektrum von **4B** gleicht dem von **4A** oder **4A'**, daher kann von einer ähnlichen Konstitution ausgegangen werden. Die [4 + 5]-Cycloaddition von **B** an **1** ergibt den chiralen 1,3,6-Trimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-Komplex **2B**. Addition eines zweiten Moleküls **B** an C1 liefert den Liganden von **4B**. Im Olefinbereich wird das Singulett von H2 bei  $\delta = 4.98$  und ein Doppeldublett von H7 bei  $\delta = 5.60$  beobachtet. Zwei Dubletts ( $J = 10.0$  Hz) bei  $\delta = 4.31, 3.25$  entsprechen dem zentralen und einem terminalen Proton in Z-Stellung des exocyclischen Enylsystems. Daraus folgt, daß das Enylsystem terminal drei Substituenten trägt; zum einen zwei Methylgruppen an einem und den Neuring in E-Stellung am anderen Ende. Für die drei Methylgruppen an der Seitenkette und an C6 im Neuring werden Signale bei  $\delta = 1.27, 1.49, 1.78$  erhalten.

### Molekülstrukturen von **2E** und **3A**

Tricarbonyl( $\eta^{3:2-1,3,5,5,7}$ -pentamethyl-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (**2E**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Tab. 4 enthält die Ortskoordinaten, Tab. 5 ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Eine Projektion der Molekülstruktur ist in Abb. 1 abgebildet.

Tab. 4. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren der Atome von Tricarbonyl( $\eta^{3:2-1,3,5,5,7}$ -pentamethyl-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (**2E**)

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{eq}$
Mn(1)	0.8088(1)	0.3319(1)	0.2935(1)	3.2(1)
O(12)	1.0469(5)	0.3166(3)	0.4648(2)	7.2(1)
O(13)	0.7209(5)	0.1392(2)	0.3187(3)	8.0(1)
O(14)	1.0648(5)	0.2512(2)	0.1915(2)	8.0(1)
C(1)	0.5907(6)	0.3910(3)	0.3570(2)	3.6(1)
C(2)	0.5163(6)	0.3510(3)	0.2761(2)	3.7(1)
C(3)	0.5560(6)	0.3621(3)	0.1927(3)	3.7(1)
C(4)	0.5738(6)	0.4538(3)	0.1491(3)	4.2(1)
C(5)	0.7685(6)	0.4812(3)	0.1389(3)	4.4(1)
C(6)	0.9046(5)	0.4676(3)	0.2221(3)	3.5(1)
C(7)	0.8987(5)	0.4981(3)	0.3022(3)	3.4(1)
C(8)	0.7313(6)	0.5470(3)	0.3260(3)	4.1(1)
C(9)	0.6332(6)	0.4906(3)	0.3812(3)	4.5(1)
C(11)	0.5388(6)	0.3413(4)	0.4336(3)	5.4(1)
C(12)	0.9604(6)	0.3250(3)	0.3971(3)	4.8(1)
C(13)	0.7497(6)	0.2163(3)	0.3096(3)	4.9(1)
C(14)	0.9649(6)	0.2864(3)	0.2296(3)	4.9(1)
C(31)	0.4817(7)	0.2864(3)	0.1293(3)	5.7(1)
C(51)	0.8301(7)	0.4252(4)	0.0669(3)	6.0(1)
C(52)	0.7718(8)	0.5843(3)	0.1135(3)	6.4(1)
C(71)	1.0765(6)	0.5114(3)	0.3659(3)	5.0(1)

Das Zentralatom des Komplexes ist in guter Näherung oktaedrisch koordiniert. Je drei faciale Koordinationsstellen werden von drei CO- und vom 1,3,5,5,7-Pentamethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-Chelat-Liganden besetzt. Die Mn-C-Bindungen zu dem Enylsystem besitzen mit 220.2(5), 211.6(6), 224.6(5) pm normale Längen. Wie in anderen Enyl-Komplexen befindet sich das zentrale C-Atom näher am Metall als die beiden terminalen<sup>14,15</sup>. Ungewöhnlich lang sind dagegen die Bindungen zur koordinierten CC-Doppelbindung mit 243.8(4) und 250.3(3) pm. Die längere Bindung Mn(1)-C(7) ist auf den Methylsubstituenten zurückzuführen.

Zur Quantifizierung der Abweichung von der idealen oktaedrischen Ligandenanordnung wird eine  $C_4$ - bzw.  $S_4$ -

Drehachse des Koordinationsoktaeders entlang Mn(1)-C(13) gelegt und C(12) in der dazu parallelen Spiegelebene, in der die zweite  $C_4$ -Drehachse liegt, angenommen, wodurch auch die dritte  $C_4$ -Drehachse definiert ist. Die Ligand-Me-

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von Tricarbonyl( $\eta^{3:2-1,3,5,5,7}$ -pentamethyl-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (**2E**)

#### Bindungslängen

Mn(1)-C(1)	220.2(5)	C(3)-C(31)	152.0(5)
Mn(1)-C(2)	211.6(6)	C(4)-C(5)	151.0(8)
Mn(1)-C(3)	224.6(5)	C(5)-C(6)	150.7(5)
Mn(1)-C(6)	243.8(4)	C(5)-C(51)	153.1(6)
Mn(1)-C(7)	250.3(3)	C(5)-C(52)	155.4(4)
Mn(1)-C(12)	180.1(4)	C(6)-C(7)	134.8(4)
Mn(1)-C(13)	176.6(3)	C(7)-C(8)	151.7(7)
Mn(1)-C(14)	178.0(5)	C(8)-C(9)	147.4(6)
C(1)-C(2)	141.8(3)	C(12)-O(12)	114.4(4)
C(1)-C(9)	151.6(4)	C(13)-O(13)	115.5(4)
C(2)-C(3)	140.8(5)	C(14)-O(14)	114.6(6)
C(1)-C(11)	151.5(5)	Mn(1)-M(123)	189.7(6)
C(3)-C(4)	151.8(4)	Mn(1)-M(67)	237.8(3)

#### Bindungswinkel

C(12)-Mn(1)-C(13)	86.6(3)	C(4)-C(5)-C(52)	110.0(6)
C(12)-Mn(1)-C(14)	98.3(3)	C(6)-C(5)-C(51)	110.0(6)
C(12)-Mn(1)-M(67)	95.1(3)	C(6)-C(5)-C(52)	108.2(6)
C(12)-Mn(1)-M(123)	124.9(3)	C(51)-C(5)-C(52)	107.6(6)
C(13)-Mn(1)-C(14)	85.7(3)	C(5)-C(6)-C(7)	130.2(6)
C(13)-Mn(1)-M(67)	175.0(3)	C(6)-C(7)-C(8)	123.5(6)
C(13)-Mn(1)-M(123)	91.6(3)	C(6)-C(7)-C(71)	120.0(6)
C(14)-Mn(1)-M(67)	89.5(3)	C(8)-C(7)-C(71)	114.1(6)
C(14)-Mn(1)-M(123)	136.5(3)	C(7)-C(8)-C(9)	112.6(6)
M(67)-Mn(1)-M(123)	91.1(3)	C(8)-C(9)-C(1)	118.8(6)
C(1)-C(2)-C(3)	133.2(6)	C(9)-C(1)-C(2)	130.3(6)
C(2)-C(3)-C(4)	125.0(6)	C(9)-C(1)-C(11)	108.9(6)
C(2)-C(3)-C(31)	115.0(6)	C(2)-C(1)-C(11)	114.4(6)
C(31)-C(3)-C(4)	112.9(6)	Mn(1)-C(12)-O(12)	174.9(6)
C(3)-C(4)-C(5)	116.1(6)	Mn(1)-C(13)-O(13)	175.9(6)
C(4)-C(5)-C(6)	110.7(6)	Mn(1)-C(14)-O(14)	175.1(6)
C(4)-C(5)-C(51)	110.3(6)		

M(123) = Schwerpunkt von C(1)-C(3)

M(67) = Mitte C(6)-C(7)

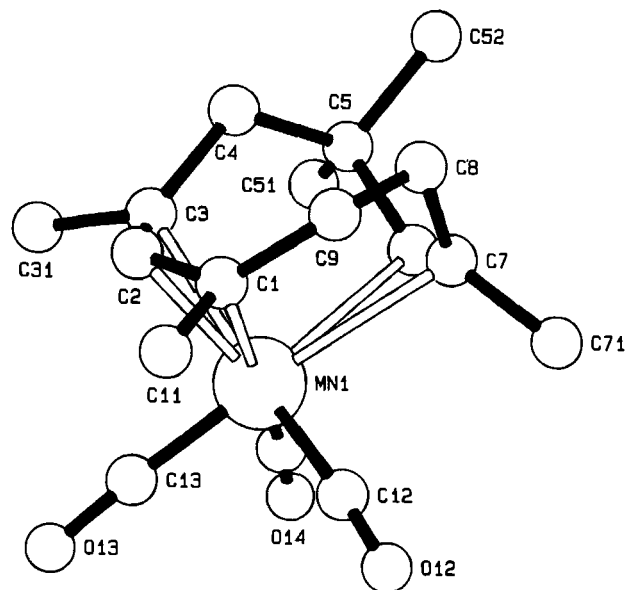


Abb. 1. Projektion von Tricarbonyl( $\eta^{3:2-1,3,5,5,7}$ -pentamethyl-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (**2E**)

tall-Bindungen schließen mit den so festgelegten Oktaederachsen folgende Winkel ein: C(12) 3.1°, C(13) 0.0°, C(14) 9.7°, C(1) 5.8°, C(3) 20.2°, M(67) 5.4° [M(67) ist der Schwerpunkt von C(6), C(7)]. Lediglich C(1), C(3) weichen deutlich von der idealen Oktaederanordnung ab, was durch den kleinen Winkel C(1)–Mn(1)–C(3) 71.3(2)° bedingt ist.

Die Doppelbindung bildet mit den zu ihrer Koordinationsachse senkrecht stehenden C<sub>4</sub>-Oktaederachsen Torsionswinkel von 43.9 bzw. 46.3° und ist somit praktisch maximal aus der energetisch günstigen Anordnung mit Torsionswinkeln von 0 bzw. 90° ausgelenkt. Dagegen weicht die Enyl-Einheit nicht signifikant von der im Oktaeder günstigen Orientierung ab<sup>14,15</sup>. Die Torsionswinkel C(1)–M(13)–Mn(1)–C(13) bzw. C(3)–M(13)–Mn(1)–C(13) betragen 90.0° [M(13) ist der Schwerpunkt von C(1), C(3)].

Der Neuring nimmt wegen der Fixierung an Mn(1) eine Sessel-Wannen-artige Konformation an, die drei Ebenen aus vier und eine aus drei C-Atomen erkennen läßt. C(1), C(2), C(3) gewichtete Standardabweichung (gS): 0.0 pm; C(3), C(4), C(9), C(1) gS: 3.4 pm; C(4), C(5), C(8), C(9) gS: 41.4 pm; C(5), C(6), C(7), C(8) gS: 4.1 pm. Die Ebenen bilden miteinander folgende Diederwinkel: Ebene 1/Ebene 2: 38.5°; Ebene 2/Ebene 3: 48.9°; Ebene 3/Ebene 4: 121.6°. Die an C(1), C(3) gebundenen C-Atome sind deutlich aus der Enyl-Ebene ausgelenkt, C(11) mit 34.7 pm, C(31) mit 39.7 pm zum Mangan hin, C(4) mit 93.1 pm, C(9) mit 83.8 pm vom Mangan weg.

Tab. 6. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren der Atome von [η<sup>3:2:2</sup>-1-(3-Buten-1,2-diyl)-1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien]dicarbonylmangan (3A)

Atom	x/a	y/b	z/c	B <sub>eq</sub>
Mn(1)	0.7708(1)	0.3010(1)	0.3131(1)	34(1)
O(12)	0.5920(5)	0.2054(5)	0.0222(7)	78(3)
O(13)	0.8492(5)	0.4785(4)	0.1531(7)	71(3)
C(1)	0.8010(6)	0.2092(5)	0.6223(8)	31(3)
C(2)	0.7166(7)	0.1520(5)	0.4622(9)	32(4)
C(3)	0.6162(9)	0.1365(6)	0.4179(9)	38(4)
C(4)	0.5597(7)	0.1874(7)	0.5079(10)	53(5)
C(5)	0.5627(8)	0.2807(7)	0.4406(10)	58(5)
C(6)	0.6740(8)	0.3620(6)	0.4205(10)	44(4)
C(7)	0.7749(8)	0.4046(6)	0.5289(9)	46(4)
C(8)	0.8019(8)	0.3912(6)	0.7010(9)	56(4)
C(9)	0.7911(7)	0.2884(6)	0.7447(8)	44(4)
C(1')	0.9123(6)	0.2607(5)	0.5745(8)	39(4)
C(2')	0.9285(6)	0.3414(5)	0.4696(9)	40(4)
C(3')	0.9245(6)	0.3175(6)	0.3014(9)	42(4)
C(4')	0.8453(6)	0.2189(6)	0.1939(8)	40(4)
C(11)	0.7938(6)	0.1197(6)	0.7053(9)	46(4)
C(12)	0.6601(7)	0.2395(6)	0.1416(10)	48(4)
C(13)	0.8179(7)	0.4068(6)	0.2174(9)	47(4)
C(31)	0.5367(7)	0.0490(6)	0.2699(10)	57(4)
Mn(2)	0.2074(1)	0.1364(1)	-0.1299(1)	30(1)
O(12)	0.3125(5)	0.1284(4)	-0.4020(7)	69(3)
O(13)	0.0340(5)	-0.0653(4)	-0.3415(6)	59(3)
C(1)	0.2816(6)	0.3195(5)	0.1913(8)	31(3)
C(2)	0.3470(6)	0.3104(5)	0.0657(8)	33(3)
C(3)	0.3631(6)	0.3462(5)	-0.0704(8)	33(4)
C(4)	0.3072(7)	0.3959(5)	-0.1555(8)	44(4)
C(5)	0.2167(7)	0.3169(6)	-0.3036(8)	52(4)
C(6)	0.1363(6)	0.2120(6)	-0.2727(9)	39(4)
C(7)	0.0922(7)	0.1919(6)	-0.1381(9)	40(4)
C(8)	0.0922(7)	0.2686(6)	0.0084(9)	46(4)
C(9)	0.1958(7)	0.3487(6)	0.1421(8)	41(4)
C(1')	0.2338(6)	0.2128(5)	0.2427(7)	42(4)
C(2')	0.1633(8)	0.1133(6)	0.1054(8)	35(4)
C(3')	0.1955(8)	0.0411(6)	0.0385(8)	39(4)
C(4')	0.3004(8)	0.0772(6)	0.0050(9)	43(4)
C(11)	0.3673(6)	0.4074(5)	0.3384(8)	46(4)
C(12)	0.2763(7)	0.1371(5)	-0.2921(9)	41(4)
C(13)	0.1020(6)	0.0133(6)	-0.2526(8)	36(4)
C(31)	0.4583(7)	0.3525(6)	-0.1383(10)	54(4)

[η<sup>3:2:2</sup>-1-(3-Buten-1,2-diyl)-1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien]dicarbonylmangan (3A) kristallisiert triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$ . Das Molekülgerüst enthält beide Enantiomere, deren Bindungslängen und -winkel sich nur wenig unterscheiden. Tab. 6 enthält die Ortskoordinaten, Tab. 7 ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Eine Projektion der Molekülstrukturen ist in Abb. 2 abgebildet.

Tab. 7. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der beiden Enantiomeren von [η<sup>3:2:2</sup>-1-(3-Buten-1,2-diyl)-1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien]dicarbonylmangan (3A)

Bindungslängen		
Mn(1)–C(2)	254.0(7)	253.0(5)
Mn(1)–C(3)	275.3(7)	273.3(4)
Mn(1)–C(6)	219.6(9)	221.3(8)
Mn(1)–C(7)	219.1(8)	215.5(8)
Mn(1)–C(2')	222.7(6)	220.4(8)
Mn(1)–C(3')	211.0(7)	211.3(8)
Mn(1)–C(4')	218.4(8)	220.1(9)
Mn(1)–C(12)	177.2(8)	179.6(9)
Mn(1)–C(13)	174.6(7)	176.4(5)
C(1)–C(2)	152.3(9)	154.0(11)
C(1)–C(1')	154.3(9)	154.1(8)
C(1)–C(11)	154.9(10)	154.6(8)
C(1)–C(9)	152.1(10)	151.2(10)
C(2)–C(3)	133.5(11)	134.4(11)
C(3)–C(4)	153.9(13)	150.3(10)
C(3)–C(31)	152.5(9)	151.4(11)
C(4)–C(5)	154.5(12)	153.6(8)
C(5)–C(6)	152.1(10)	151.0(8)
C(6)–C(7)	140.3(10)	138.1(12)
C(7)–C(8)	153.5(13)	155.9(11)
C(8)–C(9)	154.9(10)	155.4(8)
C(1')–C(2')	153.5(10)	152.9(7)
C(2')–C(3')	141.5(13)	142.2(12)
C(3')–C(4')	142.2(7)	141.7(11)
C(12)–O(12)	117.3(10)	114.7(11)
C(13)–O(13)	118.0(9)	116.3(6)
Bindungswinkel		
C(12)–Mn(1)–C(13)	83.3(6)	84.4(5)
C(12)–Mn(1)–M(23)	88.9(5)	89.2(5)
C(12)–Mn(1)–M(67)	103.4(6)	102.6(5)
C(12)–Mn(1)–M(123')	123.9(6)	123.6(6)
C(13)–Mn(1)–M(23)	169.0(5)	168.6(5)
C(13)–Mn(1)–M(67)	89.1(6)	87.5(5)
C(13)–Mn(1)–M(123')	93.1(6)	93.2(5)
M(23)–Mn(1)–M(67)	85.2(5)	84.7(4)
M(23)–Mn(1)–M(123')	97.8(5)	98.3(5)
M(67)–Mn(1)–M(123')	132.6(5)	133.6(5)
Mn(1)–C(12)–O(12)	174.4(12)	173.8(11)
Mn(1)–C(13)–O(13)	179.5(11)	175.9(10)
C(1)–C(2)–C(3)	131.2(12)	132.5(10)
C(2)–C(3)–C(4)	128.8(13)	128.0(10)
C(3)–C(4)–C(5)	112.5(11)	112.3(10)
C(4)–C(5)–C(6)	115.0(12)	115.2(10)
C(5)–C(6)–C(7)	127.4(13)	129.0(11)
C(6)–C(7)–C(8)	130.3(12)	130.8(11)
C(7)–C(8)–C(9)	125.7(11)	123.4(11)
C(8)–C(9)–C(1)	119.9(10)	119.3(10)
C(9)–C(1)–C(2)	119.4(10)	117.7(9)
C(2)–C(1)–C(1')	105.3(9)	105.2(9)
C(2)–C(1)–C(11)	105.1(9)	105.3(9)
C(9)–C(1)–C(1')	111.5(9)	112.2(9)
C(9)–C(1)–C(11)	107.4(9)	107.7(9)
C(1')–C(1)–C(11)	107.5(9)	108.1(9)
C(2)–C(3)–C(31)	119.7(12)	118.2(10)
C(4)–C(3)–C(31)	111.1(11)	113.3(10)
C(1)–C(2)–C(2')	115.3(9)	115.9(9)
C(1')–C(2')–C(3')	122.3(10)	125.6(11)
C(2')–C(3')–C(4')	123.3(11)	121.6(12)

Wie 2E besitzt 3A in guter Näherung eine oktaedrische Koordinationssphäre. Zwei cis-Positionen sind von CO-Liganden besetzt. Die anderen vier Koordinationsstellen werden vom 1-(3-Buten-1,2-diyl)-1,3-dimethyl-2,6-cyclonona-

dien-Chelat-Liganden eingenommen. Das exocyclische Enylsystem C(2')–C(3') besitzt Mn–C-Abstände von 222.7(6), 211.0(7), 218.4(8) [220.4(8), 211.3(8), 220.1(9)] pm, die denen in **2E** entsprechen. Die zur Enyl-Einheit faciale CC-Doppelbindung C(2)–C(3) zeigt wiederum ungewöhnlich lange Mn–C-Abstände mit 254.0(7), 275.3(7) [253.0(5), 273.3(4)] pm. Dagegen liegen die Mn–C-Abstände der zur Enyl-Einheit meridionalen CC-Doppelbindung C(6)–C(7) mit 219.6(9), 219.1(8) [221.3(8), 215.5(8)] pm im Normalbereich.

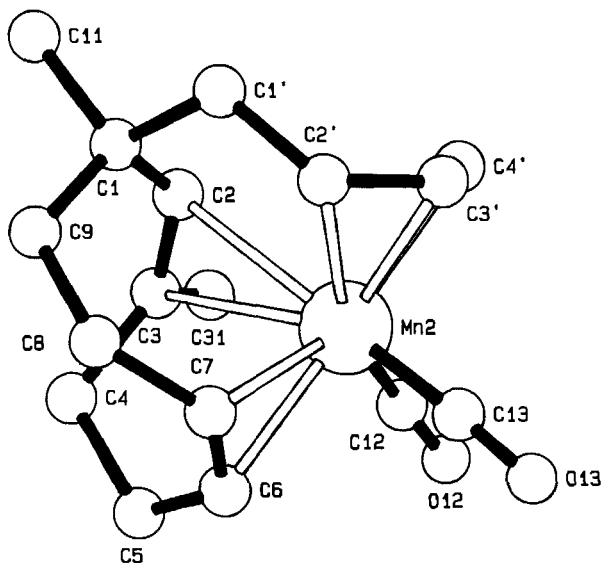


Abb. 2. Projektion eines der beiden Enantiomere von  $[\eta^{3:2:2}\text{-}1\text{-}(3\text{-Buten-1,2-diy})\text{-}1,3\text{-dimethyl-}2,6\text{-cyclononadien}]\text{dicarbonylmangan}$  (**3A**)

Die Abweichungen der Ligandpositionen vom idealen Oktaeder sind von der gleichen Größenordnung wie bei **2E**. Eine  $C_4$ -Drehachse wird entlang Mn(1)–C(13) [Mn(2)–C(13)], C(12) als in der dazu parallelen Spiegelebene liegend angenommen. Die Ligand-Metall-Bindungen schließen mit den Oktaederachsen folgende Winkel ein: C(2') 23.5° (22.9°), C(4') 7.0° (8.2°), C(12) 6.7° (5.6°), C(13) 0.0° (0.0°), M(23) 11.4° (11.4°), M(67) 13.7° (13.0°) [M(23) Schwerpunkt von C(2), C(3); M(67) Schwerpunkt von C(6), C(7)].

Die Doppelbindung C(2)–C(3) bildet mit den zu ihrer Koordinationsachse senkrecht stehenden Oktaederachsen Torsionswinkel von 40.3 (38.5) bzw. 50.8 (52.5)° und ist ähnlich wie in **2E** deutlich aus der energetisch günstigen Anordnung ausgelenkt. Dagegen weist die zweite Doppelbindung C(6)–C(7) Torsionswinkel von 86.6 (88.5) bzw. 3.2(1.0)° auf. Wiederum weicht die Enyl-Einheit nicht signifikant von der im Oktaeder günstigen Orientierung ab. Die Torsionswinkel C(2')–M(2'4')–Mn(1)–C(13) bzw. C(4')–M(2'4')–Mn(1)–C(13) betragen 91.9 (89.9)° und 88.1 (90.1)° [M(2'4') Schwerpunkt von C(2'), C(4')].

Die Torsionswinkel machen die ungewöhnlich langen Mn–C-Abstände in **2E** und **3A** verständlich. Bedingt durch die Geometrie der Kohlenwasserstoff-Liganden befinden sich die Doppelbindungen in einer Orientierung zum Koor-

dinationsoktaeder, wie sie als Übergangszustand für die gehinderte Olefin-Rotation in oktaedrischen Komplexen<sup>16–18)</sup> zu fordern ist. Die Stärke der Mn–C-Bindung sollte daher um einen der Aktivierungsenergie der gehinderten Olefinrotation entsprechenden Betrag verringert sein, was sich in den langen Atomabständen manifestiert.

Der 2,6-Cyclononadien-Ring ist wannenförmig und läßt zwei Ebenen mit vier und eine mit fünf C-Atomen erkennen. C(9), C(1), C(2), C(3), C(4) gS: 9.4 (9.3) pm; C(4), C(5), C(8), C(9) gS: 6.7 (4.4) pm; C(5), C(6), C(7), C(8) gS: 3.7 (7.2) pm. Die Ebenen bilden miteinander folgende Diederwinkel: Ebene 1/Ebene 2: 114.4° (113.6°); Ebene 2/Ebene 3: 134.7° (135.2°). C(1') ist mit 88.0 (84.3) pm aus der Enyl-Ebene vom Mangan weg ausgelenkt.

## Diskussion

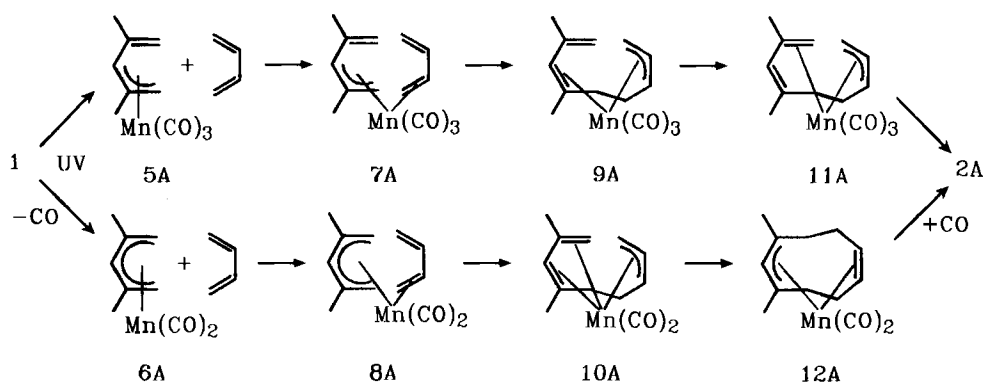
Tricarbonyl( $\eta^5\text{-}2,4\text{-dimethyl-}2,4\text{-pentadienyl}$ )mangan (**1**) reagiert photochemisch mit einer Reihe konjugierter Diene (**A**–**G**) bevorzugt in einer [4 + 5]-Cycloaddition zu ringsubstituierten Tricarbonyl( $\eta^{3:2}\text{-}2,6\text{-cyclononadien-1-yl}$ )mangan-Komplexen (**2A**–**2G**). Die Konstitution der Produkte kann unzweideutig aus den <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren abgeleitet werden. Diese Folgerung wird durch die Molekülstruktur von **2E** zusätzlich abgesichert. Die nicht optimierten Ausbeuten der 2,6-Cyclononadien-1-yl-Komplexe variieren von 8% für **2G** bis 46% für **2D** und liegen mithin für neungliedrige Carbocyclen<sup>4–11)</sup> in einem recht guten Bereich.

Für die Primärschritte der Reaktion von **1** mit den Dienen **A**, gleiches gilt auch für **B**–**G**, sind zwei Mechanismen in Erwägung zu ziehen. Voraussetzung für die Knüpfung einer CC-Bindung zwischen dem Dienyl-Liganden und dem Dien in der Koordinationssphäre eines Metalls sollte die Bindung des Diens an das Metall als  $\eta^2$ -Dien-Ligand sein. Die dazu erforderliche Koordinationslücke kann entweder assoziativ durch eine lichtinduzierte  $\eta^5\text{-}\eta^3$ -Haptizitätsänderung des Dienyl-Liganden oder dissoziativ durch eine CO-Abspaltung entstehen. Beispiele für Komplexe mit  $\eta^3$ -Dienyl-Liganden sind bekannt<sup>19–22)</sup>.

Die denkbaren Intermediate **5A**, **6A** ergeben die  $\eta^2$ -Dien-Komplexe **7A**, **8A** mit zwei bzw. einer freien CC-Doppelbindung. Durch die erste CC-Verknüpfung von Dienyl und Dien am Mangan resultiert ein 2,6,8-Nonatrien-1-yl-Ligand, welcher in **9A** als (2 + 3)-, in **10A** als (4 + 3)-Elektronendonator fungiert. Die formale [4 + 5]-Cycloaddition wird durch eine CC-Verknüpfung von 8-ständiger Doppelbindung und Enyl-System abgeschlossen. Dies setzt voraus, daß sich Intermediat **9A** durch Verschiebung der Mangan-Olefin-Bindung in **11A** umlagert.

Der 1-(3-Buten-1,2-diy)-1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien-Ligand von **3A** ist mit dem 6,7-Dimethyl-2,6,8-nonatrien-1-yl im Intermediat **10A** vergleichbar. Wie bei diesem sollte die zum Enyl-Teil faciale CC-Doppelbindung nur schwach an das Mangan gebunden sein und durch die CC-Verknüpfung als Teil des Enylsystems stärker koordiniert werden. Somit könnte aus **10A** durch CC-Verknüpfung der 16-Elektronen-Komplex **12A** entstehen, der durch Addition von

Schema 4



CO schließlich **2A** bildet. Ähnlich wie in den Intermediaten **7A**, **8A** ist in **11A**, **12A** die Umwandlung eines  $\eta^2$ - bzw.  $\eta^4$ -koordinierten, konjugierten Diens in ein  $\eta^3$ -koordiniertes Enyl-System die treibende Kraft für die erneute CC-Verknüpfung.

Für die photochemische [4 + 6]-Cycloaddition von konjugierten Diene an Tricarbonyl( $\eta^6$ -cycloheptatrien)-chrom<sup>23–29</sup> wurde die CO-Abspaltung als der entscheidende Schritt für die Koordination eines Diens mit nachfolgender CC-Verknüpfung experimentell nachgewiesen<sup>30</sup>.

Vergleichbar verläuft die CC-Bindungsbildung zwischen 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Methylacrylat an Eisen über  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-2,3-dimethyl-1,3-butadien})(\eta^2\text{-methylacrylat})]$  ab, das beide Reaktionspartner als Liganden enthält. Durch Ausbildung einer CC-Bindung steht dieses mit dem 16-Elektronen-Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^{3:1}\text{-2,3-dimethyl-2-hepten-1,6-diyI-säure-methylester})]$  im Gleichgewicht. Durch CO kann einerseits Methylacrylat verdrängt und  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-2,3-dimethyl-1,3-butadien})]$ , andererseits  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^{3:1}\text{-2,3-dimethyl-2-hepten-1,6-diyI-säure-methylester})]$  gebildet werden<sup>31</sup>.

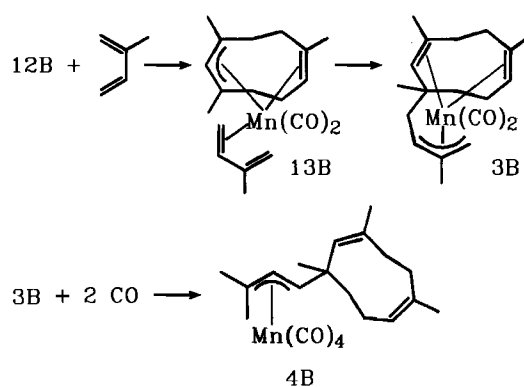
Überträgt man diese Befunde auf die [4 + 5]-Cycloaddition von **1**, so erscheint von den vorgeschlagenen Bildungsmechanismen der über die Intermediate **6A**, **8A**, **10A**, **12A** als wahrscheinlich.

Ein weiterer Hinweis, daß diese Vorstellungen realistisch sind, kann aus der Bildung der Nebenprodukte, die bei Einsatz der Diene **A** und **B** anfallen, abgeleitet werden. Die Entstehung des thermolabilen  $[\eta^{3:2:2}\text{-1-(3-Buten-1,2-diyI)-}$

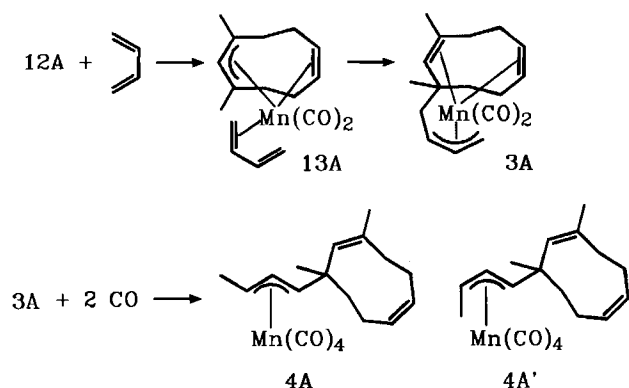
1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien]dicarbonylmangans (**3A**) ist aus dem Intermediat **12A** durch Addition eines zweiten Moleküls **A** und nachfolgender CC-Verknüpfung denkbar. Die beiden isomeren 1-[[*E,E*]-2-Buten-1,1-diyI]-1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien- bzw. 1-[[*E,Z*]-2-Buten-1,1-diyI]-1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien-Komplexe **4A**, **4A'** lassen sich auch aus **3A** in *n*-Hexan-Lösung durch Umsetzung mit CO bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur erhalten.

Mit der Aufnahme von CO sind Konstitutionsänderungen des 1-(3-Buten-1,2-diyI)-1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien-Liganden verbunden. Durch eine 1,4-H-Verschiebung wandert das exocyclische Enylsystem um ein C-Atom näher an den Neunring, wobei dieser, auf das Enyl-System bezogen, *E*-Stellung einnimmt. **4A**, **4A'** unterscheiden sich voneinander lediglich durch die Position der Methylgruppe am Enyl-System, die sich in *E*- (**4A**) bzw. in *Z*-Stellung (**4A'**) befindet. Da beide Isomere chromatographisch getrennt werden können, liegt der Schluß nahe, daß sie sich nicht durch eine leichte *EZ*-Isomerisierung ineinander umlagern, sondern daß sie unabhängig aus **3A** entstehen.

Schema 6



Schema 5



Auch bei der Umsetzung von **1** mit **B** wird ein Nebenprodukt, nämlich Tetracarbonyl $[\eta^3\text{-1,3,6-trimethyl-1-(3-methyl-2-buten-1,1-diyI)-2,6-cyclononadien}]$ mangan (**4B**) isoliert, dessen Kohlenwasserstoff-Ligand vermutlich durch Addition von **B** an **10B** (analog zu **10A** zu formulieren) entsteht. Da die Bindung von **B** an den Neunring in 1- oder 3-Stellung denkbar ist, sind zwei Isomere möglich. Obwohl die dritte Methylgruppe in **10B** verhältnismäßig weit von

der Enyleinheit entfernt ist, an die der Angriff von **B** erfolgt, scheint diese Methylgruppe die CC-Verknüpfung regio-spezifisch zu beeinflussen, da nur ein Isomer beobachtet wird. Als Vorstufe von **4B** ist ein Dicarboxyl-Komplex **3B** zu fordern, der durch CO-Aufnahme und 1,4-H-Verschiebung **4B** bildet.

Die Molekülstrukturen von **2E** und **3A** vermitteln zusätzliche Einsichten über den Ablauf der gehinderten Olefinrotation in Olefin-Komplexen. Durch die sterischen Gegebenheiten der Kohlenwasserstoff-Liganden erzwungen, befindet sich in **2E** und **3A** je eine CC-Doppelbindung in einer Orientierung, wie sie bei der Olefinrotation in oktaedrischen Komplexen im Übergangszustand durchlaufen wird<sup>16–18</sup>. Aus geometrischen Gründen sollte bei dieser Ligandanordnung eine  $\pi$ -Rückbindung der CC-Doppelbindung nicht mehr möglich sein. Die langen Mn–C-Abstände entsprechen somit lediglich der  $\sigma$ -Donorbindung der Olefinfunktion.

Umgekehrt ist für die Olefinrotation in oktaedrischen Komplexen anzunehmen, daß nach Drehung des Olefin-Liganden um 45° dieser ebenfalls nur durch die  $\sigma$ -Donorbindung am Metall gebunden ist und somit der Metall-C-Abstand zunimmt. Mit der gehinderten Rotation ist wahrscheinlich auch eine Schwingung des Olefinliganden entlang der Koordinationsachse verbunden.

Die Arbeit wurde im Rahmen des Schwerpunktes „Metallorganische Reaktionen für die Organische Synthese“ von der *Stiftung Volkswagenwerk* gefördert. Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir weiter der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter katalytisch von Sauerstoff befreitem und durch Molekularsieb getrocknetem Stickstoff ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden mit Phosphorpentoxid oder Natrium/Benzophenon absolutiert.

Die Photoreaktionen wurden in kühlbaren, 250 ml fassenden Bestrahlungsapparaturen mit einer 150-W-Hg-Tauchlampe (TQ 150, Original Heraeus Quarzlampen GmbH, Hanau) durchgeführt. Während der Umsetzung wurde ein leichter Stickstoffstrom durch die Bestrahlungslösung geleitet, wodurch eine stete Durchmischung sowie die Entfernung freigesetzten Kohlenmonoxids gewährleistet wurde.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung der Reaktionslösungen erfolgte an neutralem Aluminiumoxid (Macherey-Nagel GmbH & Co. KG), das durch Zusatz von 5% Wasser deaktiviert wurde. Zur Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie wurden Geräte der Firmen Abimed/Gilson (Düsseldorf/Langenfeld) bzw. Spectra-Physics (Darmstadt) eingesetzt. Die semipräparativen HPLC-Säulen (Knauer/Berlin bzw. Abimed/Düsseldorf) waren mit Kieselgel Lichrosorb Si 100 der Korngröße 7  $\mu$  gefüllt. Im präparativen Maßstab erfolgte die Auftrennung der Reaktionsprodukte mit einer Lichroprep-Säule (Merck/Darmstadt) an Kieselgel Lichrosorb Si 100, Korngröße 10  $\mu$ . Die Detektion der Fraktionen erfolgte durch Differentialrefraktometer (R 403, Waters/Königstein) und UV-Detektor (Modell 116, Abimed/Düsseldorf).

IR: Gitterspektrometer Perkin-Elmer, Modell 297, *n*-Hexanlösung, CaF<sub>2</sub>-Küvetten der Schichtdicke 0.2 mm (Meßbereich 2200–1600 cm<sup>-1</sup>). — Elementaranalysen: Microanalyser 240 (Perkin-Elmer). — <sup>1</sup>H-NMR: Puls-FT-NMR-Spektrometer WP 200

C. G. Kreiter, K. Lehr, M. Leyendecker, W. S. Sheldrick, R. Exner

bzw. AM 400 (Bruker, Karlsruhe) bei 200 bzw. 400 MHz, Lösungsmittel CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

*Tricarbonyl*( $\eta^5$ -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl)mangan (**1**)<sup>32</sup> wurde nach Literaturvorschrift dargestellt. Alle weiteren Reagenzien waren handelsübliche Präparate.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Photoreaktionen von 1 mit konjugierten Dienen*: Die Lösung von 500 mg (2.14 mmol) **1** in 250 ml *n*-Hexan wird auf die jeweilige Reaktionstemp. abgekühlt. Danach wird das Dien zugesetzt und das Gemisch mit UV-Licht bestrahlt. In regelmäßigen Zeitabständen wird der Fortgang der Reaktion IR-spektroskopisch anhand der  $\nu$ CO-Banden des Edukts und der Produkte kontrolliert. Die Bestrahlung wird abgebrochen, sobald die Ausgangsverbindung vollständig verbraucht bzw. die Intensität der  $\nu$ CO-Banden der Produkte ein Maximum durchschritten hat. Während der Bestrahlung ändert sich die Farbe der Lösung von blaßgelb nach Orange bis Rot. Die Reaktionslösung wird durch Filtration über gepreßte Filterflocken von braunen Zersetzungsprodukten befreit und im Hochvak. auf ca. 5 ml eingengt. Die konzentrierte Lösung wird an Aluminiumoxid ( $l = 25$  cm,  $d = 2$  cm) chromatographiert. Neben *n*-Hexan werden *n*-Hexan/Ether-Gemische als Elutionsmittel verwendet. Fraktionen, die mehrere Verbindungen enthalten, werden einer HPL-chromatographischen Aufarbeitung unterzogen. Die auf 20–30 ml eingengten Lösungen werden in 5-ml-Portionen über eine präparativ ausgelegte Säule in die einzelnen Komponenten zerlegt. In einigen Fällen muß zur vollständigen Reinigung dieser Arbeitsschritt mehrmals durchgeführt werden. Als mobile Phase dient in jedem Fall *n*-Hexan bei einer Flußrate von 30 ml/min. Die Erkennung der Fraktionen erfolgt durch Differentialrefraktometer und UV-Detektor (254 nm). Die anfallenden Lösungen werden i. Hochvak. zur Trockne gebracht, die Rückstände in ca. 3 ml *n*-Pentan aufgenommen und bei 193 K umkristallisiert.

1. *Photoreaktion von [Mn(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>)] (1) mit 1,3-Butadien (A)*: 500 mg (2.14 mmol) **1** und ca. 3 ml 1,3-Butadien werden bei 243 K in *n*-Hexan mit UV-Licht bestrahlt. Nach 50 min ist die Umsetzung beendet, die Farbe der Lösung hat sich von schwach Gelb nach intensiv Rot geändert. Das Lösungsmittel wird bei 243 K entfernt und der ölige Rückstand bei der gleichen Temp. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Einer breiten gelben Zone folgt eine intensiv rote Fraktion, aus der die thermolabile Verbindung **3A** gewonnen wird.

Fraktion 2: [ $\eta^{3:2:2}$ -1-(3-Buten-1,2-diy)-1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien]dicarbonylmangan (**3A**), dunkelrote Kristalle, Ausb. 230 mg (34%, bez. auf **1**). — IR:  $\tilde{\nu} = 1958$  (s), 1896 (s) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>MnO<sub>2</sub> (314.3) Ber. C 64.96 H 7.38 Gef. C 65.1 H 7.27

Die gelbe Zone wird bei Raumtemp. eingengt und HPL-chromatographisch in vier Fraktionen zerlegt. Die Trennung der 1. und 2. Fraktion gelingt erst nach wiederholter Chromatographie.

Fraktion 1: [ $\eta^3$ -1-(E,E)-2-Buten-1,1-diy]-1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien}tetracarbonylmangan (**4A**), blaßgelbes Öl, Ausb. 40 mg (5%, bez. auf **1**). — IR:  $\tilde{\nu} = 2088$  (s), 1989 (s), 1975 (vs), 1957 (vs) cm<sup>-1</sup>.

Fraktion 2: [ $\eta^3$ -1-(E,Z)-2-Buten-1,1-diy]-1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien}tetracarbonylmangan (**4A'**), blaßgelbes Öl, Ausb. 30 mg (4%, bez. auf **1**). — IR:  $\tilde{\nu} = 2088$  (s), 1987 (s), 1973 (vs), 1959 (vs) cm<sup>-1</sup>.

Fraktion 3: **1**.

Fraktion 4: *Tricarbonyl*( $\eta^{3:2:1}$ -1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (**2A**), gelbe Kristalle, Ausb. 120 mg (20%, bez. auf **1**). — IR:  $\tilde{\nu} = 2001$  (s), 1932 (sh), 1928 (vs) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>MnO<sub>3</sub> (288.2) Ber. C 58.34 H 5.95 Gef. C 58.3 H 5.96



2. Photoreaktion von  $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_7H_{11})]$  (**1**) mit 2-Methyl-1,3-butadien (**B**)

500 mg (2.14 mmol) **1** und 1 ml (10 mmol) **B** werden bei 243 K in *n*-Hexan 70 min bestrahlt. Durch HPL-Chromatographie werden aus dem Reaktionsgemisch drei Fraktionen isoliert.

Fraktion 1: Tetracarbonyl $[\eta^{3:2-1,3,6}$ -trimethyl-1-(3-methyl-2-but-1-en-1,1-diyl)-2,6-cyclononadien]mangan (**4B**), blaßgelbes Öl, Ausb. 90 mg (11%, bezogen auf **1**). — IR:  $\tilde{\nu} = 2088$  (s), 1987 (s), 1973 (vs), 1959 (vs)  $cm^{-1}$ .

Fraktion 2: **1**.

Fraktion 3: Tricarbonyl $[\eta^{3:2-1,3,6}$ -trimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl]mangan (**2B**), gelbe Kristalle, Ausb. 120 mg (19%, bez. auf **1**). — IR:  $\tilde{\nu} = 2001$  (s), 1932 (sh), 1928 (vs)  $cm^{-1}$ .

$C_{15}H_{19}MnO_3$  (302.25) Ber. C 59.61 H 6.34 Gef. C 59.2 H 6.41

3. Photoreaktion von  $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_7H_{11})]$  (**1**) mit (*E*)-1,3-Pentadien (**C**): 500 mg (2.14 mmol) **1** und 1 ml (10 mmol) **C** werden bei 233 K in *n*-Hexan 45 min bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wird säulenchromatographisch bei 233 K an  $Al_2O_3$  aufgetrennt. In der ersten roten Zone kann das thermolabile Carbonyl $(\eta^5-2,4$ -dimethyl-2,4-pentadienyl)[ $\eta^4$ -(*E*)-1,3-pentadien]mangan lediglich IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die nachfolgende gelbe Fraktion wird bei Raumtemp. eingengt und HPL-chromatographisch aufgetrennt.

Fraktion 1: **1**.

Fraktion 2: Tricarbonyl $(\eta^{3:2-1,3,5}$ -trimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (**2C**), gelbe Kristalle, Ausb. 55 mg (9%, bez. auf **1**). — IR:  $\tilde{\nu} = 2000$  (s), 1936 (sh), 1934 (vs)  $cm^{-1}$ .

$C_{15}H_{19}MnO_3$  (302.25) Ber. C 59.61 H 6.34 Gef. C 59.6 H 6.22

4. Photoreaktion von  $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_7H_{11})]$  (**1**) mit (*E,E*)-2,4-Hexadien (**D**): 500 mg (2.14 mmol) **1** und 1 ml (10 mmol) **D** werden bei 233 K in *n*-Hexan 115 min bestrahlt. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemp. entfernt und der Rückstand durch HPL-Chromatographie in zwei Fraktionen aufgetrennt.

Fraktion 1: **1**.

Fraktion 2: Tricarbonyl $(\eta^{3:2-1,3,5,8}$ -tetramethyl-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (**2D**), gelbe Kristalle, Ausb. 310 mg (46%, bez. auf **2**). — IR:  $\tilde{\nu} = 2000$  (s), 1936 (vs)  $cm^{-1}$ .

$C_{16}H_{21}MnO_3$  (316.3) Ber. C 60.76 H 6.69 Gef. C 60.2 H 6.54

5. Photoreaktion von  $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_7H_{11})]$  (**1**) mit 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien (**E**): 500 mg (2.14 mmol) **1** und 1 ml (10 mmol) **E** werden bei 233 K in *n*-Hexan 115 min bestrahlt. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemp. entfernt und der Rückstand durch HPL-Chromatographie in zwei Fraktionen aufgetrennt.

Fraktion 1: **1**.

Fraktion 2: Tricarbonyl $(\eta^{3:2-1,3,5,5,7}$ -pentamethyl-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (**2E**), gelbe Kristalle, Ausb. 210 mg (30%, bez. auf **1**). — IR:  $\tilde{\nu} = 1999$  (s), 1922 (vs)  $cm^{-1}$ .

$C_{17}H_{23}MnO_3$  (330.3) Ber. C 61.82 H 7.02 Gef. C 61.8 H 6.84

6. Photoreaktion von  $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_7H_{11})]$  (**1**) mit (*E,E*)-2,4-Hexadien-1-ol (**F**): 500 mg (2.14 mmol) **1** und 1 ml (8 mmol) **F** werden bei 263 K in *n*-Hexan 50 min bestrahlt. Um die Löslichkeit des Alkohols zu verbessern, wird die Reaktionslösung mit 4 ml Benzol versetzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand an  $Al_2O_3$  chromatographiert. Nach überschüssiger Ausgangs-**1** Verbindung **1** in der ersten Zone eluiert man mit *n*-Hexan/Ether (3:1) eine zweite gelbe Fraktion.

Fraktion 2: Tricarbonyl $[\eta^{3:2-5}$ -(hydroxymethyl)-1,3,8-trimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl]mangan (**2F**), gelbe Blättchen, Ausb. 75 mg (11%, bez. auf **1**). — IR:  $\tilde{\nu} = 2000$  (s), 1929 (vs)  $cm^{-1}$ .

$C_{16}H_{21}MnO_4$  (332.3) Ber. C 57.84 H 6.37 Gef. C 57.6 H 6.30

7. Photoreaktion von  $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_7H_{11})]$  (**1**) mit (*E,E*)-2,4-Hexadiensäure-methylester (**G**): 500 mg (2.14 mmol) **1** und 1 ml (8 mmol) **G** werden bei 263 K in *n*-Hexan 50 min bestrahlt. Um die Löslichkeit des Esters zu verbessern, werden der Reaktionslösung 4 ml Benzol zugesetzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand an  $Al_2O_3$  chromatographiert. Nach überschüssiger Ausgangs-**1** Verbindung **1** in der ersten Zone eluiert man mit *n*-Hexan/Ether (3:1) eine zweite gelbe Fraktion.

Fraktion 2: Tricarbonyl $[\eta^{3:2-5}$ -(methoxycarbonyl)-8-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl]mangan (**2G**), gelbe Blättchen, Ausb. 61 mg (8%, bez. auf **1**). — IR:  $\tilde{\nu} = 2000$  (s), 1933 (sh), 1931 (vs)  $cm^{-1}$ .

$C_{17}H_{21}MnO_5$  (360.3) Ber. C 56.67 H 5.88 Gef. C 56.5 H 5.84

Röntgenstrukturanalysen von **2E** und **3A**: Die Röntgenintensitäten von **2E** und **3A** wurden auf einem CAD4-Vierkreis-Diffraktometer (Enraf-Nonius) gesammelt. Die Strukturen wurden durch Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und nach der Vollmatrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die röntgenographischen Daten der Komplexe sind in Tab. 8 zusammengefaßt.

Strukturfaktorenlisten sind auf Wunsch bei den Autoren abrufbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissen-

Tab. 8. Daten zur Kristallstrukturbestimmung von Tricarbonyl- $(\eta^{3:2-1,3,5,5,7}$ -pentamethyl-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan (**2E**) und  $[\eta^{3:2:2-1}$ -(3-Buten-1,2-diyl)-1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien]dicarbonylmangan (**3A**)

Summenformel	$MnC_{17}H_{23}O_3$	$MnC_{17}H_{23}O_2$
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
<i>a</i>	728.4(3) pm	1429.6(6) pm
<i>b</i>	1455.3(3) pm	1469.7(4) pm
<i>c</i>	1578.6(3) pm	853.3(3) pm
$\alpha$	90.00°	98.22(3)°
$\beta$	100.54(2)°	97.28(3)°
$\gamma$	90.00°	118.33(2)°
<i>V</i>	1.6452(14) nm <sup>3</sup>	1.5225(23) nm <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4	4
<i>M</i> (X)	330.31 g·mol <sup>-1</sup>	314.31 g·mol <sup>-1</sup>
$\rho$ (ber)	1.33 g·cm <sup>-3</sup>	1.37 g·cm <sup>-3</sup>
Kristallgröße (mm)	0.42 × 0.46 × 0.36	0.30 × 0.41 × 0.13
Meßtemperatur	20 °C	-10 °C
Strahlung	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Absorptionskoeffizient	7.764 cm <sup>-1</sup>	8.309 cm <sup>-1</sup>
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch
Maximale Transmission	92.48 %	90.13 %
Minimale Transmission	57.28 %	66.79 %
Scan-Methode	$\omega$ -2 $\theta$ -Scan	$\omega$ -2 $\theta$ -Scan
2 $\theta$ -Meßbereich	3.00 bis 50.00°	3.00 bis 45.00°
Meßgeschwindigkeit	1.13 bis 4.02 °/min	1.05 bis 5.03°/min
Reflexbreite	0.80° + 0.30tan( $\theta$ )	0.95° + 0.35tan( $\theta$ )
gemessene Reflexe	2885	3304
beobachtete Reflexe	2365	2459
Ablehnungskriterium	$I_{obs} > 2.00\sigma(I_{obs})$	$I_{obs} > 2.00\sigma(I_{obs})$
<i>R</i> (int)	0.012	0.018
Parameterzahl	282	367
<i>R</i>	0.054	0.055
<i>R</i> <sub>w</sub>	0.051	0.054
Instabilitätsfaktor <i>p</i>	0.014	0.014
Letzter Shift/esd	0.010	0.05
Restelektronendichte	0.39 e·Å <sup>-3</sup>	0.47 e·Å <sup>-3</sup>

schaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54785, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### CAS-Registry-Nummern

I: 96438-57-2 / 2A: 129447-43-4 / 2B: 129447-46-7 / 2C: 129447-48-9 / 2D: 129447-49-0 / 2E: 129447-50-3 / 2F: 129466-67-7 / 2G: 129447-51-4 / 3A: 129447-44-5 / 4A: 129447-45-6 / 4A': 129519-62-6 / 4B: 129447-47-8 / A: 106-99-0 / B: 78-79-5 / C: 2004-70-8 / D: 5194-51-4 / E: 1000-86-8 / F: 17102-64-6 / G: 689-89-4

- <sup>1)</sup> 2. Mitteilung: C. G. Kreiter, W. Lipps, *J. Organomet. Chem.* **253** (1983) 339.
- <sup>2)</sup> M. Leyendecker, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **249** (1983) C31.
- <sup>3)</sup> C. G. Kreiter, M. Leyendecker, *J. Organomet. Chem.* **280** (1985) 225.
- <sup>4)</sup> J. Coops, H. van Kamp, W. A. Lambregts, J. Visser, H. Dekker, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **79** (1960) 1226.
- <sup>5)</sup> J. D. Dunitz, V. Prelog, *Angew. Chem.* **72** (1960) 896.
- <sup>6)</sup> R. F. Bryan, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **43** (1960) 3.
- <sup>7)</sup> E. Huber-Buser, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **43** (1960) 760.
- <sup>8)</sup> R. A. Raphael, *Proc. Chem. Soc., London* **1962**, 97.
- <sup>9)</sup> J. Sicher, *Prog. Stereochemistry* **3** (1962) 202.
- <sup>10)</sup> A. C. Cope, M. M. Martin, M. A. McKervey, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **20** (1966) 119.
- <sup>11)</sup> E. L. Eliel, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1966.
- <sup>12)</sup> M. Leyendecker, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1984.
- <sup>13)</sup> C. G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.* **26** (1986) 297.
- <sup>14)</sup> D. J. Wink, N.-F. Wang, J. P. Springer, *Organometallics* **8** (1989) 259.
- <sup>15)</sup> N.-F. Wang, D. J. Wink, J. C. Dewan, *Organometallics* **9** (1990) 335.
- <sup>16)</sup> U. Koemm, C. G. Kreiter, H. Strack, *J. Organomet. Chem.* **148** (1978) 179.
- <sup>17)</sup> U. Koemm, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **240** (1982) 27.
- <sup>18)</sup> C. G. Kreiter, U. Koemm, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 943.
- <sup>19)</sup> H. Lehmkuhl, C. Naydowski, *J. Organomet. Chem.* **240** (1982) C30.
- <sup>20)</sup> P. Powell, *J. Organomet. Chem.* **244** (1983) 393.
- <sup>21)</sup> J. R. Blecke, M. K. Hays, *Organometallics* **3** (1984) 506.
- <sup>22)</sup> M. A. Paz-Sandoval, P. Powell, *Organometallics* **3** (1984) 1026.
- <sup>23)</sup> S. Özkar, H. Kurz, D. Neugebauer, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **160** (1978) 115.
- <sup>24)</sup> C. G. Kreiter, E. Michels, H. Kurz, *J. Organomet. Chem.* **232** (1982) 249.
- <sup>25)</sup> S. Özkar, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **293** (1985) 229.
- <sup>26)</sup> E. Michels, W. S. Sheldrick, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **118** (1985) 964.
- <sup>27)</sup> S. Özkar, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **293** (1985) 229.
- <sup>28)</sup> C. G. Kreiter, E. Michels, *J. Organomet. Chem.* **312** (1986) 59.
- <sup>29)</sup> C. G. Kreiter, E. Michels, J. Kaub, *J. Organomet. Chem.* **312** (1986) 221.
- <sup>30)</sup> A. Oskam, D. J. Stufkens, T. van Houwelingen, *International Symposium on Photochemistry in Synthesis and Catalysis*, Poster 36, Ferrara/Italien 1989.
- <sup>31)</sup> T. Akiyama, F. W. Grevels, J. G. A. Reuvers, P. Ritterskamp, *Organometallics* **2** (1983) 157.
- <sup>32)</sup> D. Seyferth, E. W. Goldmann, J. Pornet, *J. Organomet. Chem.* **208** (1981) 189.

[158/90]