

Photochemische Reaktionen von Übergangsmetall-Organyl-Komplexen mit Olefinen

XII^{*}. Photochemisch induzierte [5 + 2, 3 + 2]-Cycloadditionen von Alkinen an Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan

Cornelius G. Kreiter^{*}, Christian Fiedler, Walter Frank, Guido J. Reiß

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern, Deutschland

Eingegangen den 22. Juli 1994; in revidierter Form den 23. August 1994

Abstract

Upon UV irradiation in hexane at 243 K tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-manganese (**1**) and two equivalents of 2-butyne (**2**) or diphenylacetylene (**4**) yield in successive [5 + 2, 3 + 2] cycloadditions tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,10-tetramethyl-tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]-deca-2,5-dien-10-yl-manganese (**6**), or tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,10-tetraphenyl-tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]-deca-2,5-dien-10-yl-manganese (**8**), respectively. 3-Hexyne (**3**) reacts with **1** under the same conditions by successive [5 + 2, 3 + 2] cycloadditions and 1,4-H-shift to tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-10-ethylidene-tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]dec-2-en-5-yl-manganese (**7**). Identical products are also obtained when **1** is first irradiated in THF at 208 K and the thermolabile intermediate, dicarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-tetrahydrofuran-manganese (**11**), is treated with an excess of the alkynes **2–4**. In contrast, bis(trimethylsilyl)acetylene (**5**) substitutes photochemically in **1** only a CO ligand to yield dicarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl- η^2 -bis(trimethylsilyl)acetylene-manganese (**9**). The crystal and molecular structure of **7** was determined by an X-ray diffraction analysis. Complex **7** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$, $a = 822.6(2)$ pm, $b = 882.5(2)$ pm, $c = 1344.6(2)$ pm, $\alpha = 92.36(2)^\circ$, $\beta = 107.13(2)^\circ$, $\gamma = 99.71(2)^\circ$, $V = 0.9152(3)$ nm³, $Z = 2$. The complexes **6–9** were studied in solution by IR and NMR spectroscopy. The structures of **6**, **8**, and **9** were elucidated from the NMR spectra. A possible formation mechanism for the complexes **6–9** will be discussed.

Zusammenfassung

Bei UV Bestrahlung in Hexan bei 243 K reagiert Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**) mit zwei Äquivalenten 2-Butin (**2**) oder Diphenylacetylen (**4**) in aufeinanderfolgenden [5 + 2, 3 + 2] Cycloadditionen zu Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,10-tetramethyl-tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]deca-2,5-dien-10-yl-mangan (**6**), bzw. Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,10-tetraphenyl-tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]deca-2,5-dien-10-yl-mangan (**8**). 3-Hexin (**3**) ergibt mit **1** unter den gleichen Bedingungen durch aufeinanderfolgende [5 + 2, 3 + 2] Cycloaddition und einer 1,4-H-Verschiebung Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-10-ethyliden-tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]dec-2-en-5-yl-mangan (**7**). Identische Produkte werden erhalten, wenn **1** zuerst in THF bei 208 K bestrahlt und das thermolabile Intermediat, Dicarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-tetrahydrofuran-mangan (**11**), mit einem Überschuß an den Alkinen **2–4** umgesetzt wird. Dagegen substituiert Bis(trimethylsilyl)acetylen (**5**) photochemisch in **1** lediglich einen CO-Liganden und bildet Dicarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl- η^2 -bis(trimethylsilyl)acetylen-mangan (**9**). Die Kristall- und Molekülstruktur von **7** wurde durch eine Röntgen-Beugungsanalyse bestimmt. Komplex **7** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 822.6(2)$ pm, $b = 882.5(2)$ pm, $c = 1344.6(2)$ pm, $\alpha = 92.36(2)^\circ$, $\beta = 107.13(2)^\circ$, $\gamma = 99.71(2)^\circ$, $V = 0.9152(3)$ nm³, $Z = 2$. Die Komplexe **6–9** wurden in Lösung IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Konstitutionen von **6**, **8**, und **9** wurden anhand der NMR-Spektren ermittelt. Ein möglicher Entstehungsmechanismus wird für die Komplexe **6–9** diskutiert.

Keywords: Manganese; Cyclohexadienyl; Alkynes; Photochemical reactions; (5 + 2, 3 + 2)-Cycloadditions; C–C bond formation

^{*} XI. Mitteilung siehe Lit. 1.

^{*} Corresponding author.

1. Einleitung

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden durch Koordination an Übergangsmetalle in Konformationen fixiert, die Cycloadditionen höherer Ordnungen ermöglichen. Über photochemisch induzierte [6 + 4]-Cycloadditionen konjugierter Diene an Tricarbonyl- η^6 -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) [2–7] sowie über [5 + 4]-Cycloadditionen konjugierter Diene an Tricarbonyl- η^5 -pentadienyl-mangan [8–11] und deren Derivaten haben wir vor geraumer Zeit mehrfach berichtet. Vor kurzem wurde die Nützlichkeit der chromvermittelten [6 + 4]-Cycloaddition in der organischen Synthese an zahlreichen Beispielen durch andere Autoren ebenfalls eindrucksvoll demonstriert [12–14]. Zwischenzeitlich wurden auch [6 + 2]-Cycloadditionen von Alkinen oder durch Substituenten aktivierter Alkene an Eisen [15], Titan [16–18], Ruthenium [19], Molybdän [20] und Chrom [21–27] beschrieben. Ein interessanter, neuer Typ einer [6 + 2]-Cycloaddition wurde bei der Umsetzung von Dicarboxyl-bis(η^4 -pinocarvon)molybdän mit 1,3,5-Cycloheptatrien zu einem Spirotetracyclus entdeckt [28]. Vor kurzem haben wir über die [5 + 2]-Cycloaddition von Alkinen an Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-mangan berichtet [29]. Zwar reagiert Tricarbonyl- η^5 -pentadienyl-mangan photochemisch in Hexan nicht direkt mit Alkinen, doch liefert das bei 208 K in THF entstehende reaktive Dicarboxyl- η^5 -pentadienyl-THF-mangan mit elektronenarmen Alkinen thermisch in einer formalen [5 + 2]-Cycloaddition und Aufnahme von CO entsprechend substituierte η^5 -Cycloheptadienyl-mangan-Komplexe [29]. Elektronenreiche Alkine reagieren unter vergleichbaren Bedingungen zu Mangan-Komplexen mit acyclischen Liganden [1].

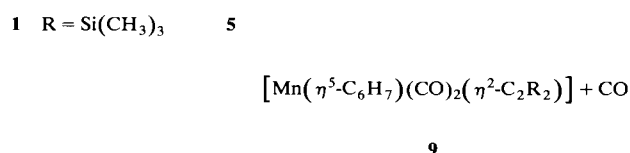
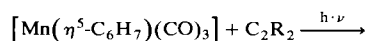
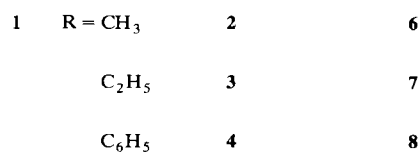
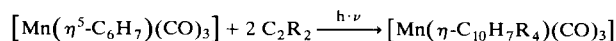
Im Zuge der Untersuchung der [5 + 2]-Cycloadditionen von Alkinen an $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-pentadienyl})]$ lag es nahe, auch Derivate mit cyclischen Dienyl-Liganden und Ringgrößen von 6–9 photochemisch mit Alkinen umzusetzen.

Nachfolgend soll über die Photoreaktion von Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**) in Pentan oder Hexan mit einigen Alkinen sowie über die Photoreaktion von **1** in Tetrahydrofuran zu Dicarboxyl- η^5 -cyclohexadienyl-tetrahydrofuran-mangan (**11**) und dessen weitere Umsetzung mit Alkinen berichtet werden.

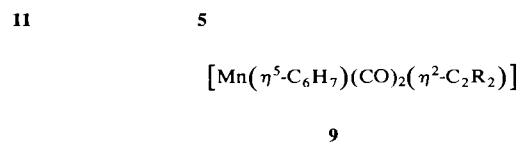
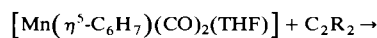
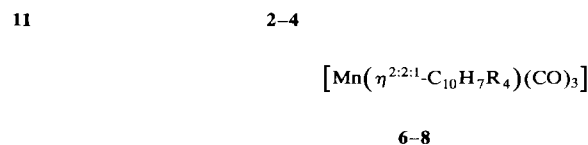
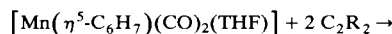
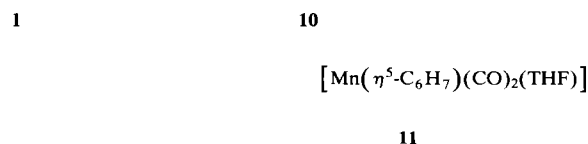
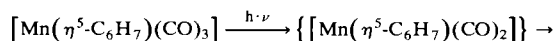
2. Ergebnisse

Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**) reagiert bei 243 K in Hexan photochemisch mit je zwei Äquivalenten 2-Butin (**2**), 3-Hexin (**3**) oder Diphenylacetylen (**4**) zu Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,10-tetramethyl-tricyclo-[5.2.1.0^{4,9}]deca-2,5-dien-10-yl-mangan (**6**), Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-10-ethyliden-tricyclo-[5.2.1.0^{4,9}]dec-

2-en-5-yl-mangan (**7**) bzw. Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,10-tetraphenyl-tricyclo[5,2,1,0^{4,9}]deca-2dien-10-yl-mangan (**8**). Dagegen reagiert Bis(trimethylsilyl)acetylen (**5**) in Pentan bei 208 K mit **1** mit Verhältnis 1:1. Durch Substitution von CO entsteht Dicarboxyl- η^5 -cyclohexadienyl- η^2 -bis(trimethylsilyl)-acetylen-mangan (**9**).



UV-Bestrahlung von Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**) bei 208 K in Tetrahydrofuran ergibt karminrotes, thermolabiles und nur in Lösung haltbares Dicarboxyl- η^5 -cyclohexadienyl-tetrahydrofuran-mangan (**11**). Wird eine frisch erzeugte Lösung des Solvenskomplexes **11** mit einem Überschuß der Alkine **2–5** versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt, so wird das koordinierte THF durch zwei Äquivalente **2–4** bzw. ein Äquivalent **5** verdrängt. Es entstehen durch aufeinanderfolgende [5 + 2] und [3 + 2] Cycloadditionen und Aufnahme von CO aus der Lösung ebenfalls die Komplexe **6–8**. Im Falle von **5** wird **9** gebildet.



3. Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^{2:2:1}\text{-C}_{18}\text{H}_{27})]$ (7)

Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-10-ethyliden-tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]dec-2-en-5-yl-mangan (7) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellkonstanten $a = 822.6(2)$ pm, $b = 882.5(2)$ pm, $c = 1344.6(2)$ pm, $\alpha = 92.36(2)^\circ$, $\beta = 107.13(2)^\circ$, $\gamma = 99.71(2)^\circ$. Die Lageparameter der Atome sind in Tabelle 1, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2 und die röntgenographischen Daten in Tabelle 3 angegeben. Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Projektion der Molekülstruktur von 7.

Tabelle 1

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) der Nichtwasserstoffatome von Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-10-ethyliden-tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]dec-2-en-5-yl-mangan (7)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mn(1)	-0.0484(1)	-0.3550(1)	-0.2860(1)	29(1)
O(13)	0.2820(2)	-0.3206(2)	-0.1141(1)	57(1)
O(14)	0.1406(3)	-0.3515(2)	-0.4408(2)	64(1)
O(15)	-0.0673(3)	-0.6894(2)	-0.3137(2)	64(1)
C(1)	-0.2439(3)	-0.1569(2)	-0.2220(2)	26(1)
C(2)	-0.1990(3)	-0.3031(2)	-0.1698(2)	26(1)
C(3)	-0.3027(3)	-0.4294(2)	-0.2337(2)	28(1)
C(4)	-0.4099(3)	-0.3795(3)	-0.3361(2)	30(1)
C(5)	-0.2934(3)	-0.3862(3)	-0.4064(2)	33(1)
C(6)	-0.2871(3)	-0.2568(3)	-0.4765(2)	39(1)
C(7)	-0.2632(3)	-0.1076(3)	-0.4077(2)	36(1)
C(8)	-0.4344(3)	-0.1035(3)	-0.3853(2)	39(1)
C(9)	-0.4242(3)	-0.2154(2)	-0.3011(2)	29(1)
C(10)	-0.1386(3)	-0.1195(2)	-0.2982(2)	28(1)
C(11)	-0.2266(3)	-0.0124(3)	-0.1483(2)	36(1)
C(12)	-0.3772(4)	-0.0047(4)	-0.1059(3)	54(1)
C(13)	0.1518(3)	-0.3316(3)	-0.1790(2)	37(1)
C(14)	0.0652(3)	-0.3495(3)	-0.3811(2)	40(1)
C(15)	-0.0630(3)	-0.5589(3)	-0.3010(2)	40(1)
C(21)	-0.0912(3)	-0.3049(3)	-0.0571(2)	35(1)
C(22)	-0.1874(5)	-0.3011(5)	0.0233(2)	57(1)
C(31)	-0.3437(3)	-0.5908(3)	-0.2052(2)	39(1)
C(32)	-0.5140(4)	-0.6158(4)	-0.1794(3)	58(1)
C(41)	0.0361(3)	-0.0779(3)	-0.2667(2)	34(1)
C(42)	0.1401(4)	-0.0064(3)	-0.3332(3)	48(1)

Tabelle 3

Daten zur Kristallstrukturbestimmung von Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-10-ethyliden-tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]dec-2-en-5-yl-mangan (7)

Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{MnO}_3$	Absorptionskoeffizient	0.738 mm^{-1}
$M(\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{MnO}_3)$	$382.38 \text{ g mol}^{-1}$	Strahlung	Mo $K\alpha$
Kristallsystem	triklin	Wellenlänge (pm)	71.073
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Monochromator	Graphitkristall
a	822.6(2) pm	2 θ -Meßbereich	3.0–59.0°
b	882.5(2) pm	Scan-Methode	ω
c	1344.6(2) pm	gemeßene Reflexe	8134
α	92.36(2)°	unabhängige Reflexe	6434 ($R_{\text{int}} = 0.85\%$)
β	107.13(2)°	beobachtete Reflexe	4248 ($F > 3.5\sigma(F)$)
γ	99.71(2)°	Absorptionskorrektur	flächeninitiiert, numerisch
V	$0.9152(3) \text{ nm}^3$	Parameterzahl	335
Z	2	R	5.27%
$\rho(\text{ber})$	1.388 g cm^{-3}	wR	2.97
Kristallgröße (mm)	$0.45 \times 0.38 \times 0.10$	Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0000F^2$
Meßtemperatur (K)	291		

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-10-ethyliden-tricyclo[5,2,1,0^{4,9}]deca-2,5-dien-10-yl-mangan (7)

Bindungslängen (pm)			
Mn(1)–C(2)	233.6(3)	C(3)–C(31)	149.9(4)
Mn(1)–C(3)	239.6(3)	C(4)–C(5)	153.7(4)
Mn(1)–C(5)	214.8(2)	C(4)–C(9)	153.8(4)
Mn(1)–C(10)	231.8(3)	C(5)–C(6)	151.4(4)
Mn(1)–C(41)	240.8(3)	C(6)–C(7)	152.8(4)
Mn(1)–M(1)	226.5(3)	C(7)–C(8)	153.0(4)
Mn(1)–M(2)	226.5(3)	C(7)–C(10)	154.6(3)
Mn(1)–C(13)	181.4(2)	C(8)–C(9)	152.6(3)
Mn(1)–C(14)	179.0(3)	C(11)–C(12)	151.8(5)
Mn(1)–C(15)	178.2(3)	C(21)–C(22)	151.9(5)
C(1)–C(2)	154.2(3)	C(31)–C(32)	152.3(5)
C(1)–C(9)	153.8(3)	C(10)–C(41)	135.3(4)
C(1)–C(10)	153.7(4)	C(41)–C(42)	149.8(5)
C(1)–C(11)	154.3(3)	C(13)–O(13)	115.1(3)
C(2)–C(3)	137.0(3)	C(14)–O(14)	115.1(4)
C(2)–C(21)	151.6(3)	C(15)–O(15)	115.0(4)
C(3)–C(4)	152.7(3)		
Bindungswinkel (°)			
M(1)–Mn(1)–M(2)	85.2(2)	C(3)–C(4)–C(5)	102.5(4)
M(1)–Mn(1)–C(5)	74.2(2)	C(3)–C(4)–C(9)	101.4(3)
M(1)–Mn(1)–C(13)	102.6(2)	C(4)–C(5)–C(6)	115.8(4)
M(1)–Mn(1)–C(14)	165.5(2)	C(5)–C(6)–C(7)	106.1(4)
M(1)–Mn(1)–C(15)	94.7(2)	C(6)–C(7)–C(8)	107.7(4)
M(2)–Mn(1)–C(5)	86.6(2)	C(6)–C(7)–C(10)	108.8(4)
M(2)–Mn(1)–C(13)	93.9(2)	C(7)–C(8)–C(9)	100.5(4)
M(2)–Mn(1)–C(14)	93.3(2)	C(8)–C(9)–C(1)	103.7(3)
M(2)–Mn(1)–C(15)	174.2(2)	C(8)–C(9)–C(4)	114.4(4)
C(5)–Mn(1)–C(13)	176.7(2)	C(7)–C(10)–C(1)	109.4(3)
C(5)–Mn(1)–C(14)	91.4(2)	C(7)–C(10)–C(41)	126.7(4)
C(5)–Mn(1)–C(15)	87.8(2)	C(1)–C(11)–C(12)	116.5(4)
C(13)–Mn(1)–C(14)	91.8(2)	C(2)–C(21)–C(22)	115.7(4)
C(13)–Mn(1)–C(15)	91.7(2)	C(3)–C(31)–C(32)	110.2(4)
C(14)–Mn(1)–C(15)	85.3(2)	C(10)–C(41)–C(42)	124.6(4)
C(1)–C(2)–C(3)	108.2(3)	Mn(1)–C(13)–O(13)	176.8(4)
C(1)–C(2)–C(21)	124.9(4)	Mn(1)–C(14)–O(14)	177.1(4)
C(2)–C(3)–C(4)	110.3(4)	Mn(1)–C(15)–O(15)	176.7(4)
C(2)–C(3)–C(31)	127.7(4)		

Die Koordinationssphäre von Komplex 7 kann als verzerrt oktaedrisch aufgefaßt werden, wenn dem $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-Triethyl-10-ethyliden-tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]dec-

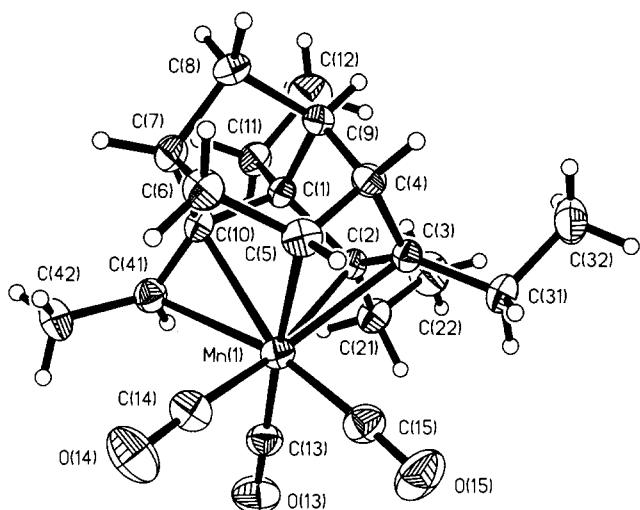


Abb. 1. ORTEP-Projektion von Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-10-ethyliden-tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]dec-2-en-5-yl-mangan (7).

2-en-5-yl-Ligand formal drei Positionen im Koordinationspolyeder zugewiesen werden. Zwei Positionen werden durch die Mittelpunkte der koordinierten CC-Doppelbindungen C(2)–C(3) (M(1)) und C(10)–C(41) (M(2)), die anderen vier durch C(5) und durch C(13)–C(15) der drei CO-Liganden besetzt.

Die Bindungslänge zwischen dem Zentralatom und C(5) ist 214.8(2) pm, zu C(13) 181.4(2) pm, zu C(14) 179.0(3) pm und zu C(15) 178.2(3) pm. Die Mitten beider CC-Doppelbindungen sind von Mn(1) jeweils 226.5(3) pm entfernt. An Mn(1) betragen die Winkel zwischen M(1), M(2), C(5), C(13), C(14) und C(15) angenähert 90° bzw. 180°. Abweichungen um mehr als

5° werden lediglich für M(1)–Mn(1)–C(5) = 74.2(2)°, M(1)–Mn(1)–C(13) = 102.6(2)°, M(1)–Mn(1)–C(14) = 165.5(2)° und M(2)–Mn(1)–C(15) = 174.2(2)° beobachtet.

In oktaedrischen Olefin-Komplexen ist die CC-Bindung parallel bzw. senkrecht zu den senkrecht zur Olefin–Metall-Bindungsachse stehenden Hauptachsen ausgerichtet [30–34]. An den Torsionswinkeln C(2)–M(1)–Mn(1)–C(13) = 46.9°, C(2)–M(1)–Mn(1)–C(15) = 40.3° und C(10)–M(2)–Mn(1)–C(13) = 32.0°, C(10)–M(2)–Mn(1)–C(14) = 60.1° ist zu ersehen, daß C(2), C(3) um ca. 45°, C(10), C(41) um 30° aus der bevorzugten Lage herausgedreht sind.

Bindungslängen und Bindungswinkel des $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-Triethyl-10-ethyliden-tricyclo-[5.2.1.0^{4,9}]dec-2-en-5-yl-liganden weisen keine Besonderheiten auf, was auf einen weitgehend spannungsfreien Tricyclus hindeutet. Die CC-Doppelbindungen C(2)–C(3) = 137.0(3) pm und C(10)–C(41) = 135.3(4) pm sind nahezu gleich lang. Erwartungsgemäß spannen C(1)–C(4), C(21)–C(31) (Mittlere Standardabweichung 8.8 pm) sowie C(1), C(10), C(7), C(41), C(42) (Mittlere Standardabweichung 7.2 pm) Ebenen auf, von denen Mn(1) 231.7 pm bzw. 227.9 pm entfernt ist. Die Bindungsachsen Mn(1), M(1) und Mn(1), M(2) schneiden diese Ebenen mit Winkeln von 78.0° und 76.1°.

4. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren

Das ¹H-NMR-Spektrum von 6 zeigt 11 Signale mit den Intensitäten 1:1:1:1:1:3:3:3:1:1:3, die die

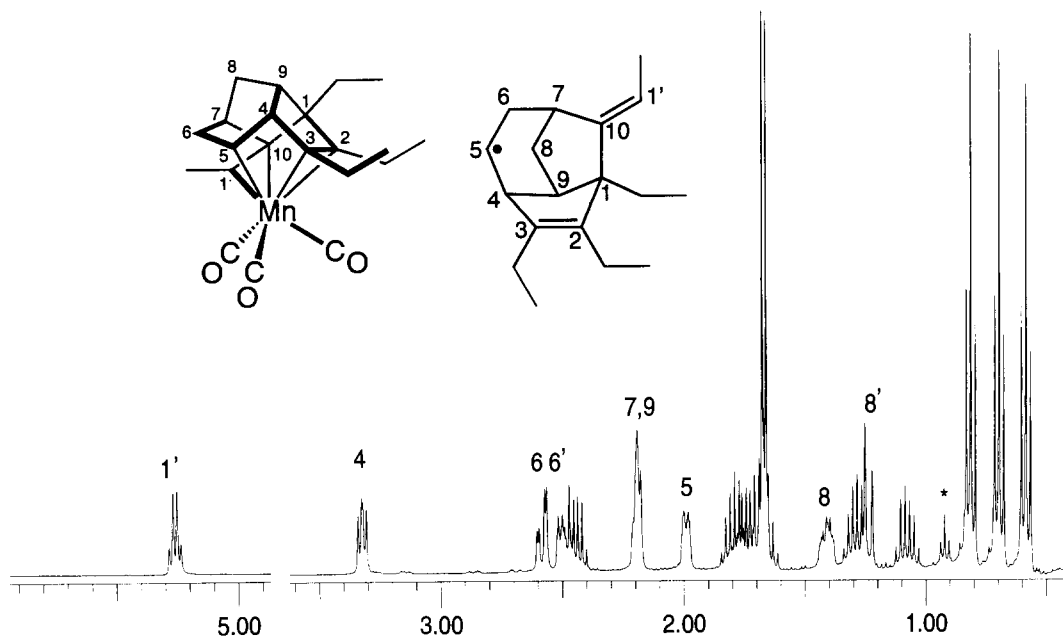


Abb. 2. H-NMR-Spektrum von Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-10-ethyliden-tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]dec-2-en-5-yl-mangan (7) in Benzol-d₆.

Addition zweier 2-Butin-Moleküle an **1** und die Asymmetrie des Komplexes beweisen. Vier Singulett dreifacher Intensität bei δ 0.87, 1.40, 1.73, 1.88 ppm sind den Methylgruppen der 2-Butin-Einheiten zuzuordnen. Sieben einfach aufgespaltene Signale bei δ 4.25 (7.2, 6.7 Hz), 3.76 (7.2, 4.3 Hz), 3.69 (6.7, 4.3 Hz), 2.35 (6.7, 4.6 Hz), 2.19 (6.7, 3.5 Hz), 1.33 (11.9, 4.6, 3.5 Hz), 0.98 (11.7 Hz) ppm bilden ein zusammenhängendes, cyclisches 7-Spin-System, welches noch die Grundstruktur des Cyclohexadienyl-Liganden von **1** erkennen läßt. Allerdings liegen nur noch drei Signale in Bereichen, die charakteristisch für koordinierte sp^2 -Methingruppen sind.

Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** folgen keine Hinweise auf koordinierte 2-Butin-Moleküle, vielmehr werden nur noch zwei koordinierte sp^2 -Methingruppen beobachtet. Hieraus ist zu folgern, daß beide 2-Butin-Einheiten durch insgesamt vier CC-Verknüpfungen an den Cyclohexadienyl-Liganden gebunden sind. Wird für den Liganden von **6** ein mit **7** vergleichbarer Tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]deca-2,5-dien-10-yl-Ligand mit Methylgruppen in 1-, 2-, 3- und 10-Stellung angenommen, der durch aufeinanderfolgende [5 + 2, 3 + 2]-Cycloadditionen aufgebaut wird, lassen sich die beobachteten Signale praktisch vollständig zuordnen. Lediglich bei den vier Methylsingulett kann nicht eindeutig entschieden werden, welches der Signale bei 1.73, 1.88 ppm der 2- und welches der 3-ständigen Methylgruppe entspricht. Besonders auffällig ist die extreme Hochfeldverschiebung von 10-C mit -18.63 ppm.

Ein über weite Bereiche ähnliches 1H -NMR-Spektrum wie **6** zeigt Komplex **8**, der aus **1** und Diphenylacetylen (**4**) entsteht. Anstelle der Methylsignale erscheinen naturgemäß die Signale von vier chemisch unterschiedlichen Phenylresten bei δ 7.68, 7.54, 7.49, 7.40, 7.25, 6.97, 6.77 mit den relativen Intensitäten 2:1:2:1:6:6:2. Die Signale bei δ 7.68, 7.49 sind auffällig verbreitert, was auf eine gehinderte Rotation einer Phenylgruppe hinweist. Die übrigen sieben Signale einfacher Intensität bilden wie bei **6** ein zusammenhängendes cyclisches Spin-System. Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen sind recht ähnlich. Hieraus ist zu folgern, daß auch in **8** ein Tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]deca-2,5-dien-10-yl-Ligand mit Phenylresten in 1-, 2-, 3- und 10-Stellung vorliegt.

Unter Zugrundelegung der Molekülstruktur gelingt eine nahezu vollständige Analyse des recht komplizierten 1H -NMR-Spektrums von **7**. Neben drei Methyltripletts und einem Methyldoublett werden insgesamt weitere siebzehn Signale einfacher und eines doppelter Intensität beobachtet. Die Methyltripletts und sechs Doppelquartetts von Methylenprotonen entsprechen den drei Ethylgruppen in 1-, 2- und 3-Stellung. Das Auftreten von je zwei Methylsignalen spiegelt die Chiralität des Komplexes wieder. Die Signale bei 0.81 (7.4 Hz), 1.73 (14.9, 7.4 Hz), 2.44 (14.9, 7.4

Hz), bei 0.69 (7.4 Hz), 1.66 (14.9, 7.4 Hz), 1.79 (14.9, 7.4 Hz) und bei 0.58 (7.5 Hz), 1.07 (15.0, 7.5 Hz), 1.29 (15.0, 7.5 Hz) ppm gehören jeweils zu einer dieser Ethylgruppen. Die Tieffeldverschiebungen der beiden erstgenannten sind mit den 2- und 3-ständigen Ethylgruppen, die an sp^2 -C-Atome gebunden sind, vereinbar. Das Quartett bei 5.26 (6.4 Hz) und das Methyldoublett bei 1.66 (6.4 Hz) sind der 10-Ethyliden-Gruppe zuzuordnen.

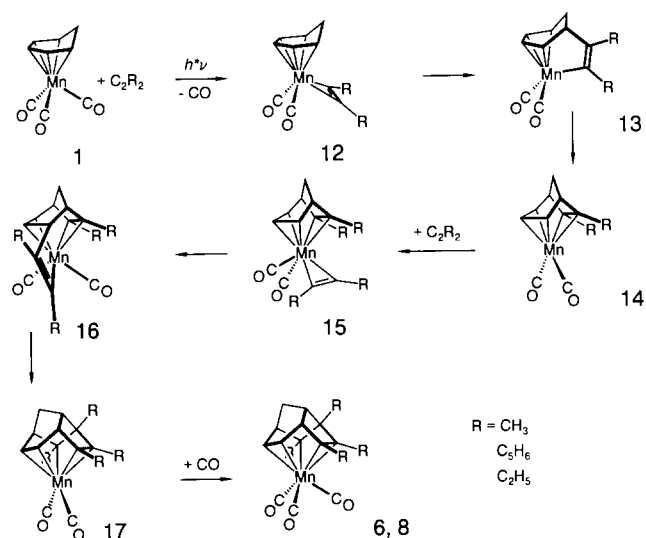
Die restlichen sieben Signale bilden ein zusammenhängendes, cyclisches 8-Spin-System. Die großen Kopplungskonstanten der Signale bei 2.57 (12.5, 3.0 Hz), 2.50 (12.5, m Hz) und bei 1.41 (11.8, m Hz), legen die Zuordnung zu den 6- und 8-ständigen Methylengruppen nahe. Das Signal bei 2.57 ist über die Doppel-doublets bei 1.99 (6.9, 3.0 Hz) und 3.32 (6.9, 5.2 Hz) mit dem unstrukturierten Signal doppelter Intensität bei 2.18 ppm durch Kopplungen verbunden. Mit diesem Signal stehen auch die Multipletts bei 2.50 und 1.41 in Wechselwirkung. Damit ist es den 7- und 9-ständigen Protonen zuzuordnen. Wegen der Signalüberlagerung von 7-H und 9-H können die drei vicinalen Kopplungskonstanten zwischen 6-H, 7-H, 8-H und 9-H nicht bestimmt werden.

Das 1H -NMR-Spektrum von **9** unterscheidet sich grundlegend von denen der übrigen Komplexe. Sechs Signale mit den Intensitäten 1:2:2:1:1:18 zeigen C_s -Symmetrie an. Ein Tripletts bei δ 5.89 (4.2, 4.2 Hz), zwei Doppel-doublets bei 4.76 (6.1, 4.2 Hz) und 2.98 (6.1, 5.5 Hz), ein Doppeltriplett bei 2.96 (12.9, 5.5, 5.5 Hz) sowie ein Doublett bei 2.13 (12.9 Hz) bilden ein 7-Spin-System, das weitgehend dem von **1** gleicht. (CD_2Cl_2 : 5.97 (5.2, 5.2, 0.6, 0.6 Hz), 4.88 (6.9, 5.2 Hz), 2.97 (6.9, 5.9, 1.1, 0.6 Hz), 2.68 (12.8, 5.9, 5.9 Hz), 2.08 (12.8, 1.1, 1.1 Hz) ppm) Das intensive Singulett entspricht den beiden Trimethylsilyl-Gruppen.

Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für den η^5 -Cyclohexadienyl-Liganden die typischen drei Doublets bei 102.01 (167 Hz), 81.95 (177 Hz), 52.14 (167 Hz) und ein Tripletts bei 24.31 (134 Hz). Ein Singulett bei 106.92 ppm sowie ein Quartett bei 1.41 (120 Hz) entsprechen dem η^2 -Bis(trimethylsilyl)acetylen-Liganden. Die beiden Carbonyl-Liganden ergeben ein Signal bei 228.58 ppm. Die Daten sprechen für Dicarboxyl- η^5 -cyclohexadienyl- η^2 -bis(trimethylsilyl)acetylen-mangan (**9**).

5. Diskussion

Tricarboxyl- η^5 -2,4-pentadien-1-yl-mangan-Komplexe reagieren photochemisch in Pentan mit konjugierten Dienen in einer formalen [5 + 4]-Cycloaddition zu Tricarboxyl- $\eta^{3,2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan-Verbindungen [8–11]. Unter vergleichbaren Bedingungen zeigt Tricarboxyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-mangan keinerlei Reaktivität gegenüber Alkinen, obwohl eine



Schema 1.

analoge [5 + 2]-Cycloaddition zu substituierten Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,5-cycloheptadien-1-yl-mangan erwartet werden kann. Erst das photochemisch bei 208 K in THF entstehende, reaktive Dicarboxyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-tetrahydrofuran-mangan reagiert thermisch mit Diphenylacetylen oder Acetylendicarbonsäuredimethylester unter Aufnahme von CO zu ringsubstituierten Tricarbonyl- η^5 -2,4-cycloheptadien-1-yl-mangan-Komplexen. Die durch [5 + 2]-Cycloaddition anfänglich gebildeten Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,5-cycloheptadien-1-yl-mangan-Komplexe lagern sich durch eine 1,4-H-Verschiebung zu den η^5 -2,4-Cycloheptadien-1-yl-Komplexen um.

Propinsäuremethylester bildet mit Dicarboxyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-tetrahydrofuran-mangan sogar ein 2:1 Addukt. Das intermediäre [5 + 2]-Cycloaddukt Dicarboxyl- η^5 -2,7-dimethyl-5-methoxycarbonyl-2,4-cycloheptadien-1-yl-tetrahydrofuran-mangan addiert ein zweites Molekül Propinsäuremethylester in 5-Position und liefert nach einer manganvermittelten H-Verschiebung von 6 nach 2' Dicarboxyl- $\eta^{5:2}$ -1,3-dimethyl-6-methoxycarbonyl-6-(*E*-2'-methoxycarbonylvinyl)-cyclohepta-2,4-dien-1-yl-mangan, dessen Molekülstruktur röntgenographisch bestimmt wurde [29].

Die direkte Photoreaktion zwischen **1** und **2–5** (Schema 1) dürfte ähnlich wie mit **11** zuerst über den η^2 -Alkin-Komplex **12** ablaufen. Bei Verwendung von **5** bricht die Reaktion bereits auf dieser Stufe, mit Komplex **9** ab. Durch die erste CC-Verknüpfung zwischen dem Cyclohexadienyl und dem Alkin entsteht als Intermediat Dicarboxyl- $\eta^{4:1}$ -2-(2,4-cyclohexadien-1-yl)vinyl-mangan (**13**), durch die zweite in einer formalen [5 + 2]-Cycloaddition Dicarboxyl- $\eta^{3:2}$ -bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-1-yl-mangan (**14**). Sowohl **13** als auch **14** sind koordinativ und elektronisch ungesättigt und dürften in THF durch das Solvens stabilisiert werden. Koordina-

tion des zweiten Alkins liefert den 18-Elektronen-Komplex **15**, bei dem wiederum zwei CC-Verknüpfungen erfolgen, deren Ergebnis einer [3 + 2]-Cycloaddition entspricht. Wiederum sind die zu postulierenden Intermediate koordinativ und elektronisch ungesättigt. Erst die Aufnahme von CO, welches in ausreichendem Maße in Lösung vorhanden ist, vervollständigt die Umsetzung zu **6** und **8**. Nur mit **3** als Alkin wird in einer nachfolgenden 1,4-H-Verschiebung das Endprodukt **7** gebildet. Die insgesamt vier CC-Verknüpfungen in der Koordinationssphäre des Mangans können als reduktive Umlagerung aufgefaßt werden, da jeweils zwei Mn–C-Bindungen gelöst und eine CC-Bindung neu geknüpft wird.

Die Anwendung der manganvermittelten, ungewöhnlichen [5 + 2, 3 + 2]-Cycloaddition in der organischen Synthese setzt natürlich eine leichte Abspaltung des Kohlenwasserstoff-Liganden voraus. Erste Versuche haben gezeigt, daß dies durch reduktive photolytische Abspaltung [35–38] in Pentan mit überschüssigem Eisessig leicht möglich ist und zu den entsprechenden Tricyclo[5.2.10^{4,9}]deca-2,5-dienen führt. Die [5 + 2, 3 + 2]-Cycloaddition von Alkinen an Tricarbonyl- η -cyclohexadienyl-mangan mit Ringgrößen grösser als sechs ist ebenfalls möglich [39], was die Breite ihrer Anwendung unterstreicht.

6. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer trockenen Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Phosphorpentoxid (*n*-Pentan), Natrium/Benzophenon (Diethylether) und Kalium (THF) absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Für die Säulenchromatographie wurde bei 413 K im Hochvakuum ausgeheiztes und mit 5% stickstoffgesättigtem Wasser desaktiviertes Aluminiumoxid (Macherey-Nagel GmbH und Co KG, Düren) verwendet.

Die Photoreaktionen wurden in mit Aluminiumfolie ummantelten kühlbaren Duranglasapparaturen mit einer Quecksilbertauchlampe TQ 150 (Noblelight, Kleinostheim) als UV-Quelle durchgeführt. Zur Kühlung der Photoreaktoren und der Chromatographiesäule wurde ein Kryostat SK 30D (Lauda) mit Methanolfüllung verwendet.

Die C–H-Werte wurden mit einem Microanalyzer Modell 240 (Perkin Elmer) bestimmt. IR-Spektren wurden an THF-Lösungen in CaF₂-Küvetten der Schichtdicke 0.2 mm mit einem IR Gitterphotospektrometer Modell 881 (Perkin Elmer) im Bereich zwischen 2100 cm⁻¹ und 1600 cm⁻¹ aufgenommen. ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen wurden an einem Bruker AMX 400 (Bruker, Rheinstetten) bei 400.13 bzw. 100.6 MHz durchgeführt.

Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**) wurde

nach Literaturvorschrift [40] dargestellt. 2-Butin (**2**) (Fluka, > 99%), 3-Hexin (**3**) (Fluka, > 98%), Diphenylacetylen (**4**) (Aldrich, > 99%) sowie Bis(trimethylsilyl)acetylen (**5**) (Aldrich, 99%) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

6.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Photoreaktionen von Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**) mit Alkinen

200 mg (0.92 mmol) $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]$ (**1**) und überschüssiges Alkin werden in 300 ml *n*-Hexan oder *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf 208–243 K abgekühlt. Danach wird das Gemisch mit UV-Licht bestrahlt und in regelmäßigen Zeitabständen der Fortgang der Reaktion IR-spektroskopisch anhand der νCO -Banden des Edukts und der Produkte kontrolliert. Die Bestrahlung wird abgebrochen, sobald die Ausgangsverbindung vollständig verbraucht bzw. die Intensität der νCO -Banden der Produkte ein Maximum durchschritten hat.

Die Reaktionslösung wird durch Filtration über gepreßte Filterflocken von Zersetzungsprodukten befreit und am Hochvakuum auf ca. 5 ml eingengt. Die konzentrierte Lösung wird an Aluminiumoxid ($l = 25$ cm, $d = 2$ cm) chromatographiert. Die das Hauptprodukt enthaltende Fraktion wird auf ca. 10 ml eingengt und bei 195 K zur Kristallisation gebracht. Die Mutterlauge wird abpipettiert, das Kristallisat am HV bei RT getrocknet.

6.2. Photoreaktion von Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**) mit 2-Butin (**2**) in Hexan

In einem Photoreaktor mit 300 ml Fassungsvermögen werden 200 mg (0.92 mmol) Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**) und 1 ml (690 mg, 12.8 mmol) 2-Butin (**2**) in Hexan gelöst. Die Lösung wird auf 243 K abgekühlt und 30 Min bestrahlt, dabei verfärbt sie sich von hellgelb nach gelb.

1. Fraktion: Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**)

2. Fraktion (*n*-Pentan/Diethylether, 3:1): Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1-1,2,3,10}$ -tetramethyl-tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]deca-2,5-dien-10-yl-mangan (**6**), gelbes Kristallpulver.

Ausbeute: 84 mg (28% bez. auf **1**). Gef.: C, 62.8; H, 6.0. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{MnO}_3$ (326.28), ber.: C, 62.58; H, 5.87%. IR: 2000(vs), 1920(s), 1913(s) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$, CD_2Cl_2 , 253 K: 6-H 4.25 (dd, 1); 5-H 3.76 (dd, 1); 4-H 3.69 (dd, 1); 7-H 2.35 (dd, 1); 9-H 2.19 (dd, 1); 8-H 1.33 (ddd, 1); 8'-H 0.98 (d, 1); 10- CH_3 0.87 (s, 3); 1- CH_3 1.40 (s, 3); 2- CH_3 , 3- CH_3 1.73 (s, 3); 1.88 (s, 3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$, CD_2Cl_2 , 273 K: 10-C -18.63 (s); 10- CH_3 13.55 (128, q); 1- CH_3 15.63 (126, q); 2- CH_3 , 3- CH_3 19.73 (123, q); 24.22 (124, q); 8-C 30.9 (130, t); 7-H, 9-C 46.56 (141, d); 46.73 (141, d); 5-C 60.57 (164, d); 1-C 60.57 (s); 6-C

75.91 (161, d); 2-C 77.22 (s); 3-C 96.76 (s); CO 211.46 (s); 227.87 (s); 229.06 (s) ppm.

6.3. Photoreaktion von Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**) mit 3-Hexin (**3**) in Hexan

In einem Photoreaktor mit 300 ml Fassungsvermögen werden 200 mg (0.92 mmol) Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**) und 1 ml (720 mg, 8.8 mmol) 3-Hexin (**3**) in Hexan gelöst. Die Lösung wird auf 243 K abgekühlt und 30 Min bestrahlt. Die Lösung verfärbt sich während der Bestrahlung von hellgelb nach gelb.

1. Fraktion (*n*-Pentan): Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**).

2. Fraktion (*n*-Pentan/Diethylether, 3:1): Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1-1,2,3}$ -triethyl-10-ethyliden-tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]dec-2-en-5-yl-mangan (**7**), gelbe Plättchen.

Ausbeute: 98 mg (28% bez. auf **1**). Gef.: C, 66.0; H, 7.2. $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{MnO}_3$ (382.38), ber.: C, 65.96; H, 7.12%. IR: 2000 (vs), 1920 (s), 1914 (s) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$, C_6D_6 , 288 K: 4-H 3.32 (dd, 1); 6-H 2.57 (dd, 1); 6'-H 2.50 (m, 1); 7-H, 9-H 2.18 (m, 2); 5-H 1.99 (dd, 1); 8-H 1.41 (m, 1); 8'-H 1.23 (d, 1); 10- CHCH_3 5.26 (q, 1); 1.66 (d, 3); 2- C_2H_5 , 3- C_2H_5 0.81 (t, 3); 1.73 (dq, 1); 2.44 (dq, 1); 0.69 (t, 3); 1.66 (dq, 1); 1.79 (dq, 1); 1- C_2H_5 0.58 (t, 3); 1.07 (dq, 1); 1.29 (dq, 1) ppm.

6.4. Photoreaktion von Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**) mit Diphenylacetylen (**4**) in Hexan

In einem Photoreaktor mit 300 ml Fassungsvermögen werden 200 mg (0.92 mmol) Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**) und 1.64 g (9.2 mmol) Diphenylacetylen (**4**) in Hexan gelöst. Die Lösung wird auf 243 K abgekühlt und 60 Min bestrahlt. Die Lösung verfärbt sich während der Bestrahlung von hellgelb nach rotorange.

1. Fraktion (*n*-Pentan): Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**).

2. Fraktion (*n*-Pentan/Diethylether, 1:1): Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1-1,2,3,10}$ -tetraphenyl-tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]deca-2,5-dien-10-yl-mangan (**8**), rotes Kristallpulver.

Ausbeute: 160 mg (30% bez. auf **1**). Gef.: C, 77.1; H, 4.9. $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{MnO}_3$ (574.56), ber.: C, 77.35; H, 4.74%. IR: 2011s, 1933s, 1921s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$, CD_2Cl_2 , 253 K: 6-H 4.98 (dd, 1); 4-H 4.71 (dd, 1); 5-H 4.31 (dd, 1); 9-H 3.87 (dd, 1); 7-H 2.67 (dd, 1); 8'-H 1.60 (ddd, 1); 8-H 1.25 (d, 1); C_6H_5 : 7.68 (br, 2); 7.54 (d, 1); 7.49 (d, 2); 7.40 (t, 1); 7.25 (m, 6); 6.97 (m, 6); 6.77 (d, 2) ppm.

6.5. Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**) mit Bis(trimethylsilyl)acetylen (**5**) in Pentan

In einem Photoreaktor mit 350 ml Fassungsvermögen werden 200 mg (0.92 mmol) Tricarbonyl- η^5 -

cyclohexadienyl-mangan (**1**) und 1.77 g (9.2 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen (**5**) in Pentan gelöst. Die Lösung wird auf 208 K abgekühlt und 90 Min unter langsamen Hindurchleiten von Stickstoff bestrahlt. Die Lösung verfärbt sich während der Bestrahlung von hellgelb nach gelborange. Das IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt das Anwachsen zweier ν CO-Banden bei 1988 cm^{-1} und 1932 cm^{-1} .

Die Hauptfraktion liefert nach dem Einengen einen braunen, öligen Rückstand, der neben dem Produkt auch noch das Ausgangsmaterial enthält und daher HPL-chromatographisch aufgearbeitet wird. Der Rückstand wird in 5 ml *n*-Hexan aufgenommen und über eine präparativ ausgelegte Säule in die einzelnen Komponenten zerlegt. Als mobile Phase diente *n*-Hexan bei einer Flußrate von 30 ml min^{-1} . Die Erkennung der Fraktionen erfolgt durch Differentialrefraktometer und UV-Detektor (254 nm). Die anfallenden Lösungen werden am Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit.

1. Fraktion (*n*-Hexan): Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**).

2. Fraktion (*n*-Hexan): Dicarboxyl- η^5 -cyclohexadienyl- η^2 -bis(trimethylsilyl)acetylen-mangan (**9**), gelbes Öl.

Ausbeute: 54 mg (11% bez. auf **1**). Aufgrund der Thermolabilität und der öligen Beschaffenheit sind die C,H-Werte nicht genau bestimmbar. $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{MnO}_2\text{Si}_2$ (360.49), ber.: C, 53.31; H, 6.99%. IR: 1988 (vs), 1932 (vs) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$, CD_2Cl_2 , 253 K: 3-H 5.89 (t, 1); 2-H, 4-H 4.76 (dd, 2); 1-H, 5-H 2.98 (dd, 2); 6-H 2.96 (ddd, 1); 6'-H 2.13 (d, 1); $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 0.18 (s, 18) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$, CD_2Cl_2 , 253 K: $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 1.41 (120, q); 6-C 24.31 (134, t); 1,5-C 52.14 (167, d); 2,4-C 81.95 (177, d); 3-C 102.01 (167, d); $\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ 106.92 (s); CO 228.58 (s) ppm.

6.6. Photoreaktion von Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**) in Tetrahydrofuran

In einem Photoreaktor mit 300 ml Fassungsvermögen werden 200 mg (0.92 mmol) Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**) in THF gelöst. Die Lösung wird auf 208 K abgekühlt und 60 Min bestrahlt. Die Lösung verfärbt sich während der Bestrahlung von hellgelb nach karminrot. Das IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zwei ν CO-Banden bei 1928 cm^{-1} und 1856 cm^{-1} , die dem Solvenskomplex Dicarboxyl- η^5 -cyclohexadienyl-tetrahydrofuran-mangan (**11**) entsprechen.

6.7. Umsetzung von Dicarboxyl- η^5 -cyclohexadienyl-tetrahydrofuran-mangan (**11**) mit 2-Butin (**2**)

Zu der aus 200 mg (0.92 mmol) **1** frisch synthetisierten Lösung des Solvenskomplexes **11** werden 1.0 ml (690 mg, 12.6 mmol) 2-Butin (**2**) hinzugefügt.

Während sich die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, verfärbt sie sich von karminrot nach tiefgelb. Die Reaktionslösung wird über Cellulose-Filterflocken abgossen und am Hochvakuum eingengt. Der gelberote, ölige Rückstand wird mehrfach mit *n*-Pentan behandelt und der Extrakt auf 2 ml eingengt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung liefert zwei Fraktionen.

1. Fraktion (*n*-Pentan): Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**).

2. Fraktion (*n*-Pentan/Diethylether, 3:1): Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,10-tetramethyltricyclo[5.2.1.0^{4,9}]deca-2,5-dien-10-yl-mangan (**6**), gelbes Kristallpulver.

Ausbeute: 96 mg (32% bez. auf **1**).

6.8. Umsetzung von Dicarboxyl- η^5 -cyclohexadienyl-tetrahydrofuran-mangan (**11**) mit 3-Hexin (**3**)

Zu der aus 200 mg (0.92 mmol) **1** frisch synthetisierten Lösung des Solvenskomplexes **11** werden 1.0 ml (720 mg, 8.8 mmol) 3-Hexin (**3**) hinzugefügt. Während sich die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, verfärbt sie sich von karminrot nach tiefgelb. Die Reaktionslösung wird wie in 6.7 beschrieben aufgearbeitet.

1. Fraktion (*n*-Pentan): Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**).

2. Fraktion (*n*-Pentan/Diethylether, 3:1): Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-10-ethyliden-tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]dec-2-en-5-yl-mangan (**7**). Ausbeute: 120 mg (34% bez. auf **1**).

6.9. Umsetzung von Dicarboxyl- η^5 -cyclohexadienyl-tetrahydrofuran-mangan (**11**) mit Diphenylacetylen (**4**)

Zu der aus 200 mg (0.92 mmol) **1** frisch synthetisierten Lösung des Solvenskomplexes (**11**) werden 1.64 g (9.2 mmol) Diphenylacetylen (**4**) hinzugefügt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung verfärbt sich von karminrot nach rotorange. Die Reaktionslösung wird wie in 6.5 beschrieben aufgearbeitet.

1. Fraktion (*n*-Pentan): Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (**1**).

2. Fraktion (*n*-Pentan/Diethylether, 1:1): nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,10-tetraphenyl-tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]deca-2,5-dien-10-yl-mangan (**8**) als rotes Kristallpulver erhalten.

Ausbeute: 147 mg (28% bez. auf **1**).

6.10. Umsetzung von Dicarboxyl- η^5 -cyclohexadienyl-tetrahydrofuran-mangan (**11**) mit Bis(trimethylsilyl)acetylen (**5**)

Zu der aus 200 mg (0.92 mmol) **1** frisch synthetisierten Lösung des Solvenskomplexes (**11**) werden 1.77 g (9.2 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen (**5**) hinzugefügt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung

verfärbt sich von karminrot nach tiefgelb. Die Reaktionslösung wird wie in 6.7. beschrieben aufgearbeitet.

1. Fraktion (*n*-Pentan): Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan (1).

2. Fraktion (*n*-Hexan): Dicarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl- η^2 -bis(trimethylsilyl)acetylen-mangan (9), gelbes Öl.

Ausbeute: 97 mg (29% bez. auf 1).

6.11. Röntgenographische Kristall- und Molekülstrukturbestimmung von Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-10-ethyliden-tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]dec-2-en-5-yl-mangan (7)

Die Gitterkonstanten eines gut ausgebildeten Einkristalles (Kristallsymmetrie $\bar{1}$; ausgeprägte Formen {0 0 1}, {0 1 1}, {0 1 1}, {1 0 1}) von Tricarbonyl- $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-10-ethyliden-tricyclo[5.2.1.0^{4,9}]dec-2-en-5-yl-mangan (7) wurden anhand von 32 zentrierten Reflexen im Bereich $24.1^\circ < 2\theta < 24.7^\circ$ auf einem P4-Diffraktometer (Siemens, Steuerprogramm XSCANS 2.10 b) bestimmt. Bei der anschließenden Datensammlung blieben die Intensitäten dreier Standardreflexe, die nach 100 Reflexen gemessen wurden, konstant. Weitere Details der Messung und der kristallographischen Daten gibt Tabelle 3.

Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden (SHELXTL plus) auf einer Iris (SGI). Das Mn₃C₃O-Gerüst wurde anschließend über eine Differenz-Fouriersynthese vervollständigt. Nach Verfeinerung des Modells unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter konnten alle H-Atompositionen einer ΔF -Synthese entnommen werden. Bei den anschließenden Verfeinerungszyklen wurden die Ortsparameter der H-Atome und ihre isotropen Auslenkungsparameter variiert.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D 76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 401261, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- [1] C.G. Kreiter, E.-C. Koch, W. Frank und G.J. Reiß, *J. Organometal. Chem.*, 490 (1995) 135.
- [2] S. Özkar, H. Kurz, D. Neugebauer und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 115.
- [3] C.G. Kreiter und H. Kurz, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1494.
- [4] E. Michels, W.S. Sheldrick und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 964.
- [5] C.G. Kreiter, E. Michels und J. Kaub, *Z. Naturforsch., B*, 41 (1986) 722.
- [6] C.G. Kreiter und E. Michels, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 59.
- [7] C.G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.*, 26 (1986) 297.
- [8] C.G. Kreiter, K. Lehr, M. Leyendecker, W.S. Sheldrick und R. Exner, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 3.
- [9] C.G. Kreiter und K. Lehr, *J. Organomet. Chem.*, 406 (1991) 159.
- [10] C.G. Kreiter, K. Lehr und G. Heeb, *Z. Naturforsch., B*, 46 (1991) 941.
- [11] C.G. Kreiter und K. Lehr, *Z. Naturforsch., B*, 46 (1991) 1377.
- [12] J.H. Rigby, in: B.M. Trost und I. Fleming (eds.), *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon, New York, Vol. 5 (1991) p. 617.
- [13] J.H. Rigby, H.S. Ateeq, N.R. Charles, S.V. Cuisiat, M.D. Ferguson, J.A. Henshilwood, A.C. Krueger, C.O. Ogbu, K.M. Short und M.J. Heeg, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 1382.
- [14] J.H. Rigby, *Acc. Chem. Res.*, 26 (1993) 579.
- [15] R.E. Davis, T.A. Dodds, T.-H. Hseu, J.C. Wagnon, T. Devon, J. Tancrede, J.S. McKennis und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7562.
- [16] K. Mach, H. Antropiusová, P. Sedmera, V. Hanus und F. Turecek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 805.
- [17] K. Mach, H. Antropiusová, L. Petrusová, V. Hanus, F. Turecek und P. Sedmera, *Tetrahedron*, 40 (1984) 3295.
- [18] R. Klein, P. Sedmera, J. Cejka und K. Mach, *J. Organomet. Chem.*, 436 (1992) 143.
- [19] H. Nagashima, H. Matsuda und K. Itoh, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) C15.
- [20] D.G. Bourner, L. Brammer, M. Green, G. Moran, A.G. Orpen, C. Reeve und C.J. Schaverien, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1409.
- [21] J.H. Rigby und H.S. Ateeq, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 6442.
- [22] J.H. Rigby und J.A. Henshilwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 5122.
- [23] J.H. Rigby, K.M. Short, H.S. Ateeq und J.A. Henshilwood, *J. Org. Chem.*, 57 (1992) 5290.
- [24] J.H. Rigby, H.S. Ateeq, N.R. Charles, J.A. Henshilwood, K.M. Short und P.M. Sugathapala, *Tetrahedron*, 49 (1993) 5495.
- [25] J.H. Rigby, G. Ahmed und M.D. Ferguson, *Tetrahedron Lett.*, 34 (1993) 5397.
- [26] I. Fischler, F.-W. Grevels, J. Leitich und S. Özkar, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 2857.
- [27] K. Chaffee, J.B. Sheridan und A. Aistars, *Organometallics*, 11 (1992) 18.
- [28] T. Schmidt und F. Bienewald, *Book of Abstracts, XVI Int. Conf. on Organometallic Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Dalton Division, Univ. of Sussex, 1994, p. 19.
- [29] C.G. Kreiter, E.-C. Koch, W. Frank und G. Reiß, *Inorg. Chim. Acta*, 220 (1994) 77.
- [30] U. Koemm, C.G. Kreiter und H. Strack, *J. Organomet. Chem.*, 148 (1978) 179.
- [31] U. Koemm und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 27.
- [32] C.G. Kreiter und U. Koemm, *Z. Naturforsch., B*, 38 (1983) 943.
- [33] M.F. Gregory, S.A. Jackson, M. Poliakoff und J.J. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1175.
- [34] F.-W. Grevels, J. Jacke, P. Betz, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Organometallics*, 8 (1989) 293.
- [35] M. Franck-Neumann, D. Martina und F. Brion, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 736; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 17 (1978) 690.
- [36] M. Franck-Neumann und F. Brion, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 736; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 18 (1979) 688.
- [37] M. Franck-Neumann, *Pure Appl. Chem.*, 55 (1983) 1715.
- [38] C.G. Kreiter und K. Lehr, *J. Organomet. Chem.*, 448 (1993) 107.
- [39] C.G. Kreiter und C. Fiedler, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [40] G. Winkhaus, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3807.