

TABELLE 1

¹H- UND ¹³C-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON TETRACARBONYL- η^3 -(E-1,4-PENTADIEN-3-YL)MANGAN(I) (IV) (δ (ppm) rel. i. TMS in Methylenechlorid-d₂; ¹³C-¹H-Kopplungs-Konstanten in Hz)

	1	2	3	4	5	CO
δ (¹ H)	1.72 Z (ddd,1) 2.60 E (ddd,1)	4.85 (dt,1)	3.50 (t,1)	6.01 (dt,1)	4.94 E (ddd,1) 5.22 Z (ddd,1)	(293 K)
δ (¹³ C)	37.34	91.78	66.56	138.63	112.54	220.30 (233 K) 218.60 216.15 215.33
¹ J(¹³ C- ¹ H)	161	156	158	153	156	

Sowohl das Gemisch der Komplexe V und VI als auch IV sind bei Raumtemperatur gelbe bzw. orangefarbene, unter vermindertem Druck destillierbare Öle. IR- und ¹H-NMR-Spektren von V und VI zeigen, dass es sich hierbei um die bekannten *EE*- und *EZ*-Isomeren der Tetracarbonyl- η -2-penten-4-yl-mangan(I)-Komplexe [3,4] handelt.

Auch IV stellt einen Tetracarbonyl-mangan-Komplex dar, was aus den ν (CO)-Schwingungen (vier Banden bei 2062, 1995, 1976 und 1966 cm⁻¹ in n-Hexan) und den vier CO-Signalen im ¹³C-NMR-Spektrum (Tab. I) unmittelbar folgt. Die Konstitution des C₅H₇-Liganden kann aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Daten abgeleitet werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum (Fig. 1) zeigt im Olefinbereich drei Signale einer Vinyl-Gruppe und zwischen 1.7 und 4.9 ppm vier Resonanzen, die typisch für ein *E*-monosubstituiertes Allyl-System [2] sind. Die Korrelation zwischen δ -*J*-Diagramm (Fig. 1) und einem *E*-1,4-Pentadien-3-yl-Liganden, welcher über C(1)–C(3) an die Mn(CO)₄-Gruppe gebunden ist, ergibt sich zwangsläufig aus den Kopplungskonstanten des 7-Spin-Systems. Die Konstitution wird zusätzlich durch die ¹³C-NMR-Daten von IV abgesichert. Bei 233 K ergeben die CO-Liganden vier scharfe Signale, die bei höheren Temperaturen verbreitert werden. Wir führen dies in erster Linie auf die bekannte Quadrupol-Verbreiterung der CO-Signale von Mangan-Komplexen zurück. Ob auch eine Austauschbewegung der vier CO-Liganden zu der Signal-Verbreiterung beiträgt kann nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Übergangsmetall-Komplexe mit Pentadienyl-Liganden sind bislang nur in geringer Zahl beschrieben worden. Typische Beispiele sind [Fe(CO)₃C₅H₇]⁺ [5,6] oder η^5 -Cyclopentadienyl- η^5 -hexadienyl-rhodium-Kation [7], die η^5 -gebundene Dieryl-Liganden enthalten. Seit kurzem kennt man auch Komplexe mit methylsubstituierten η^3 -Pentadienyl-Liganden an einem C₅H₅Ni-Rest [8]. In IV liegt erstmals ein unsubstituierter η^3 -Pentadienyl-Komplex vor.

Die Entstehung der Komplexe IV–VI aus I und *trans*- oder *cis*-1,3-Pentadien (II, III) kann mit einer nicht isolierbaren Zwischenverbindung entsprechend (CO)₄MnC₃H₄–CH₂Mn(CO)₅ [1,2] erklärt werden. Im Gegensatz zum stabilen Produkt mit der 2-Buten-1,4-diyl-Brücke, ist für eine 3-Penten-2,5-diyl-Brücke (VII) mit einer leichten β -Eliminierung von HMn(CO)₅ zu rechnen, wobei gleichzeitig IV entsteht. Das gebildete HMn(CO)₅ reagiert, wie bereits beschrieben, photochemisch mit II oder III zu dem Gemisch aus V und VI. Eine plausible Er-

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren nach geeigneten Verfahren absolutiert und stickstoffgestättigt. Kühlbarer Photoreaktor aus Duran. UV-Lampe: TQ 718 (Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH). HPLC: Chromatograph: SP 8000 (Spectra Physics GmbH); Säule: Kieselgel Si 100, ID 16 mm (Knauer); Differentialrefraktometer: R 403 (Waters). NMR: WP 200, 200 MHz (^1H); 50.28 MHz (^{13}C) (Bruker). C und H Elementaranalyse: Microanalyser 240 (Perkin—Elmer). IR: Modell 297 (Perkin—Elmer). Das $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (Alfa, Ventron GmbH) wurde vor der Verwendung sublimiert.

Tetracarbonyl- η^3 -(E-1,4-pentadien-3-yl)mangan(I) (IV), *Tetracarbonyl- η^3 -(EE-2-penten-4-yl)mangan(I) (V)* und *Tetracarbonyl- η^3 -(EZ-2-penten-4-yl)mangan(I) (VI)*. Eine Lösung von 1.100 g (2.82 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und 2 ml *trans*-1,3-Pentadien in 700 ml n-Hexan wird bei 248 K 70 min bestrahlt. Der Fortgang der Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt. Nach weitgehender Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wird die Lösung über Filterflocken filtriert und das Solvens entfernt. Der grüne, ölige Rückstand wird in 20 ml n-Hexan aufgenommen und durch HPLC mit n-Hexan als Laufmittel aufgetrennt. Die 1. Zone enthält ein 1:3-Gemisch der Komplexe V und VI. Gelbes Öl, K.P. 313 K/ 10^{-4} mbar. Ausbeute 140 mg (21% bez. auf I). Die 2. Zone enthält IV, orangefarbenes Öl, K.P. 308 K/ 10^{-4} mbar. Ausbeute 155 mg (23% bez. auf I). Gef.: C, 46.62; H, 3.10. $\text{C}_9\text{H}_7\text{MnO}_4$ (234.09) ber.: C, 46.18; H, 3.01%.

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

Literatur

- 1 C.G. Kreiter und W. Lipps, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 191; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 20 (1981) 201.
- 2 C.G. Kreiter und W. Lipps, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 973.
- 3 W. Lipps und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, 241 (1982) 185.
- 4 N.N. Druz, V.I. Klepikova, M.I. Lobach und V.A. Kormer, *J. Organometal. Chem.*, 162 (1978) 343.
- 5 J.E. Mahler und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3955.
- 6 J.E. Mahler, D.H. Gibson und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3959.
- 7 P. Powell und K.J. Russell, *J. Chem. Res.*, (1978) 283.
- 8 H. Lehmkuhl und C. Naydowski, *J. Organometal. Chem.*, 240 (1982) C30.