

TABELLE 1

¹H-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN δ (ppm) rel. TMS UND ²J- bzw. ³J(¹H—¹H)-KOPPLUNGS-KONSTANTEN (Hz) DER KOMPLEXE III UND IV BEI 298 K (Ungefähre Signalformen der gleichintensiven Signale in Klammern (d, Dublett; t, Triplett; m, Multiplett))

| Komplex | | 1Z | 1E | 2 | 3 | 4 | 5 | 6Z | 6E |
|------------------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| III ^a | δ | 0.95 | 1.85 | 4.57 | 2.64 | 2.64 | 4.57 | 0.95 | 1.85 |
| | | (dd) | (dd) | (m) | (m) | (m) | (m) | (dd) | (dd) |
| IV ^b | δ | 1.03 | 1.85 | 4.43 | 2.14 | 3.68 | 3.81 | 1.94 | 2.27 |
| | | (dd) | (dd) | (dt) | (t) | (dd) | (dt) | (dd) | (dd) |
| | J | 2.1 | 7.4 | 12.5 | 5.5 | 12.5 | 11.5 | 2.1 | |
| | | | 11.5 | | | | 7.4 | | |
| | J | 2.4 | 7.2 | 11.6 | 10.4 | 7.6 | 12.4 | 2.4 | |
| | | | 11.6 | | | | 7.2 | | |

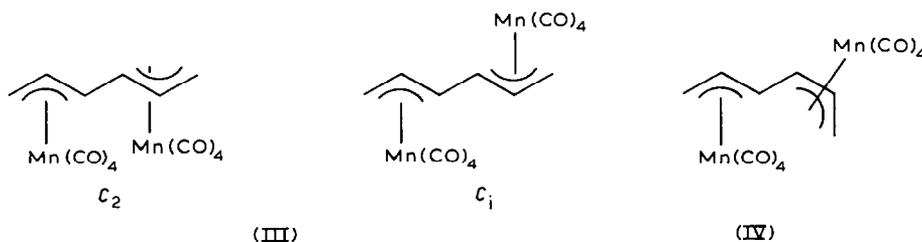
^a Lösungsmittel CD₂Cl₂. ^b Lösungsmittel C₆D₆.

weitere, IR-spektroskopisch nachweisbare Verbindungen, die sich allerdings infolge ihrer Thermolabilität der Isolierung und Charakterisierung entziehen.

Die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1) von III und IV erlauben unmittelbar die Ermittlung der Konstitutionen. III zeigt vier gleichintensive Multipletts. Die Signale bei δ 2.64 und 4.57 ppm bilden ein AA'XX'-System. Allerdings ist das Multiplett bei δ 4.57 ppm durch Kopplung mit den beiden Doppeldubletts zusätzlich aufgespalten. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von III sind mit einem (EE)-2,5-Hexadien-1,4-diyl-Liganden zu erklären. Die Analyse der acht Signale von IV ergibt, dass es sich um den isomeren (EZ)-2,5-Hexadien-1,4-diyl-Komplex handelt.

Aus den vicinalen Kopplungskonstanten ³J(3,4) können Rückschlüsse auf die Orientierung der beiden Mn(CO)₄(η^3 -enyl)-Einheiten in III und IV gezogen werden. ³J(3,4) 5.5 Hz in III spricht für einen 130°-Winkel, ³J(3,4) 10.4 Hz für einen Torsionswinkel nahe 180° in IV.

Geht man von der *s-trans*-Konformation der (EE)- und (EZ)-2,5-Hexadien-1,4-diyl-Liganden aus, so können in III die Mn(CO)₄-Gruppen an einer Seite (C₂) oder an beiden Seiten (C_i) koordiniert sein. Nur für den Fall der C₂-Symmetrie sollte es zu einer Verdrehung der beiden Molekülhälften kommen. Hierfür spricht die gefundene ³J(3,4)-Kopplung. Wegen der stärkeren Faltung der Kohlenstoffkette in IV erscheint aus sterischen Gründen eine Koordination der Mn(CO)₄-Gruppen an einer Seite als unwahrscheinlich.



Unsere Untersuchungen zeigen, dass die drei CC-Doppelbindungen in 1,3,5-Hexatrien (II) zwei η^3 -Enyl-Systeme ergeben, wenn II photochemisch mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (I) zur Reaktion gebracht wird.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren mit Natrium/Benzophenon oder Phosphorpentoxid absolutiert und stickstoffgesättigt. Photoreaktor: Duran, kühlbar. UV-Lampe: TQ 718 (Original Heraeus Quarzlampen GmbH Hanau). 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) (Bruker). IR: Modell 297 (Perkin—Elmer). C und H Elementaranalyse: Microanalyser 240 (Perkin—Elmer). Das $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (Alfa, Ventron GmbH) wurde vor der Verwendung sublimiert.

Octacarbonyl- μ - $\eta^{3:3}$ -(*EE*)-2,5-hexadien-1,4-diyl-dimangan (III) und Octacarbonyl- μ - $\eta^{3:3}$ -(*EZ*)-2,5-hexadien-1,4-diyl-dimangan (IV). Eine Lösung von 1.10 g (2.82 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (I) und 0.8 ml 1,3,5-Hexatrien (II) in 700 ml n-Hexan wird bei 248 K unter regelmässiger IR-Kontrolle bestrahlt. Wenn nach 80 min I weitgehend verbraucht ist, wird der gebildete Niederschlag abfiltriert, die Lösung zur Trockene gebracht, der Rückstand in 20 ml n-Hexan aufgenommen und durch präparative HPLC mit n-Hexan aufgetrennt. Die vierte Fraktion enthält Octacarbonyl- μ - $\eta^{3:3}$ -(*EZ*)-2,5-hexadien-1,4-diyl-dimangan (IV), die fünfte Octacarbonyl- μ - $\eta^{3:3}$ -(*EE*)-2,5-hexadien-1,4-diyl-dimangan (III). Durch Extraktion mit Methylenchlorid erhält man aus dem Niederschlag der Photolyse eine weitere Charge an III. III und IV werden bei 183 K aus n-Hexan umkristallisiert, gesammelt und im Vakuum getrocknet. III, hellgelbe Kristalle 46 mg (4% bezogen auf I). Gef.: C, 41.2; H, 2.67. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Mn}_2\text{O}_8$ (414.09), ber.: C, 40.61; H, 1.95%. IR, $\nu(\text{CO})$: 2055m, 1966m, 1977s, 1973sh, 1964s cm^{-1} , n-Hexan. IV, gelbe Kristalle 12 mg (1% bezogen auf I). Gef.: C, 40.5; H, 2.10. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Mn}_2\text{O}_8$ (414.09), ber.: C, 40.61; H, 1.95%. IR, $\nu(\text{CO})$: 2054m, 1992m, 1979s, 1975sh, 1964s cm^{-1} , n-Hexan.

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

Literatur

- 1 C.G. Kreiter und W. Lipps, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 191.
- 2 C.G. Kreiter und W. Lipps, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 973.
- 3 M. Leyendecker und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 249 (1983) C31.
- 4 C.G. Kreiter und M. Leyendecker, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.