

TETRACARBONYL- η^3 -*E*-2,4-PENTADIEN-1-YL-MANGAN(I)-KOMPLEXE, PHOTOCHEMISCHE SYNTHESE UND THERMISCHE DECARBONYLIERUNG

CORNELIUS G. KREITER* und MICHAEL LEYENDECKER

*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse, D-6750 Kaiserslautern
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. Juli 1984)

Summary

Decarbonyldimanganese (I) reacts photochemically at low temperatures with *E*- or *Z*-1,3-pentadiene (II, III) to give a mixture of tetracarbonyl- η^3 -(*E*-2,4-pentadien-1-yl)manganese(I) (IX), tetracarbonyl- η^3 -(*EE*-3-penten-2-yl)manganese(I) (XIV) and tetracarbonyl- η^3 -(*EZ*-3-penten-2-yl)manganese(I) (XV). In a similar manner, *EE*- and *EZ*-2,4-hexadiene (IV, V), 2- and 4-methyl-1,3-pentadiene (VI, VII) and 2,4-dimethyl-1,3-pentadiene (VIII) form with I the corresponding η^3 -dienyl (X–XIII) and η^3 -enyl complexes (XVI–XX). The reaction mixtures can be separated into their components by HPLC. In boiling *n*-hexane, IX–XIII lose CO and rearrange to tricarbonyl- η^5 -pentadienylmanganese(I) complexes (XXI–XXIV). Complexes IX–XXIV were characterized by C and H elemental analyses, and by IR and NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

Dekarbonyldimangan (I) reagiert bei tiefer Temperatur photochemisch mit *E*- oder *Z*-1,3-Pentadien (II, III) zu einer Mischung von Tetracarbonyl- η^3 -(*E*-2,4-pentadien-1-yl)mangan(I) (IX), Tetracarbonyl- η^3 -(*EE*-3-penten-2-yl)mangan(I) (XIV) und Tetracarbonyl- η^3 -(*EZ*-3-penten-2-yl)mangan(I) (XV). In ähnlicher Weise reagieren auch *EE*- und *EZ*-2,4-Hexadien (IV, V), 2- und 4-Methyl-1,3-pentadien (VI, VII) und 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien (VIII) mit I zu den korrespondierenden η^3 -Dienyl (X–XIII) und η^3 -Enyl-Komplexen (XVI–XX). Die Reaktionsmischungen können durch HPLC in ihre Komponenten aufgetrennt werden. In siedendem *n*-Hexan spalten IX–XIII CO ab und lagern sich in Tricarbonyl- η^5 -pentadienyl-mangan(I)-Komplexe (XXI–XXIV) um. Die Komplexe IX–XXIV wurden durch C- und H-Elementaranalysen sowie durch IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Einführung

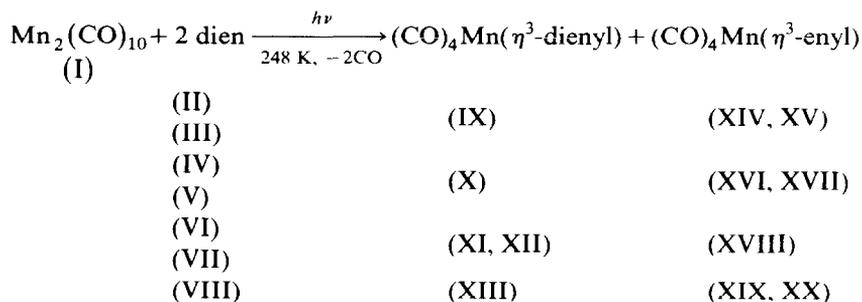
Cyclopentadienyl-Komplexe praktisch aller Übergangsmetalle sind seit vielen Jahren bekannt und bilden eine gut untersuchte Verbindungsklasse. Dagegen wurden bislang nur einzelne entsprechende Komplexe mit Pentadienyl-Liganden synthetisiert. Zwar gelang bereits vor mehr als 20 Jahren die Synthese von Tricarbonyl- η^5 -2,4-hexadien-1-yl-eisen(II)-perchlorat [1] und kurze Zeit später von Bis(η^5 -2,4-pentadien-1-yl)chrom(II) [2], doch finden Pentadienyl-Komplexe erst seit der Isolierung des Ferrocenanalogen Bis(η^5 -2,4-pentadien-1-yl)eisen(II) und einiger methylierter Derivate [3] gesteigertes Interesse. Neuerdings wurden auch η^3 -Pentadienyl-Komplexe von Mangan [4,5], Nickel [6,7], Rhodium [8], Ruthenium [9] und Eisen [10] beschrieben.

Die Einführung des Pentadienyl-Liganden erfolgt durch Alkali- oder Zinnpentadienyl-Verbindungen [2,3,5,9,10], durch Pentadienylbromid [7], durch Protonierung und Wasserabspaltung von η^4 -Hexadienol-Liganden [1,11] oder durch Protonierung von η^4 -Hexatrien-Liganden [8].

Wir haben bereits kurz über die photochemische Synthese von Tetracarbonyl- η^3 -(*E*-2,4-pentadien-1-yl)mangan(I) [4] aus Dekacarbonyldimangan und *E*- oder *Z*-1,3-Pentadien berichtet. Im Folgenden soll die allgemeine Anwendbarkeit dieses Synthesepinzips an weiteren Beispielen dargelegt, sowie über die leichte thermische Decarbonylierung und Umlagerung der η^3 -2,4-Pentadien-1-yl- in η^5 -2,4-Pentadien-1-yl-Komplexe berichtet werden.

Präparative Ergebnisse

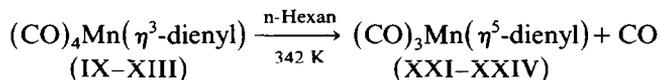
Bestrahlt man Dekacarbonyldimangan(0) (I) und die konjugierten Diene *E*-1,3-Pentadien (II), *Z*-1,3-Pentadien (III), *EE*-2,4-Hexadien (IV), *EZ*-2,4-Hexadien (V), *E*-2-Methyl-1,3-pentadien (VI), 4-Methyl-1,3-pentadien (VII) oder 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien (VIII) in *n*-Hexanlösung bei abgesenkter Temperatur mit UV-Licht, so entstehen entsprechend substituierte Tetracarbonyl- η^3 -dienyl-mangan(I)- (IX–XIII) und Tetracarbonyl- η^3 -enyl-mangan(I)-Komplexe (XIV–XX) in meist glatter Reaktion.



Die Auftrennung der Reaktionsgemische erfolgt durch präparative HPLC mit *n*-Hexan an Silikagel Si 100. Hierbei lassen sich allerdings die Konstitutionsisomeren XI, XII; XIV, XV sowie XVI, XVII wegen zu geringer Unterschiede der Retentionszeiten oder, möglicherweise als Folge einer Umisomerisierung am Trägermaterial, nicht auftrennen. Bei Raumtemperatur sind die Komplexe IX–XX

flüssig, IX–XIII sind gelbe bis orangefarbene, XIV–XX gelbe Öle. Aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von I mit IV bzw. V wurde als Nebenprodukt erstmals Heptacarbonyl- μ -[2-5 : 2,5- η -(2,4-hexadien-2,5-diyl)]dimangan, ein Manganacyclopentadien-Komplex erhalten [12]. Ansonsten verlaufen die Umsetzungen als eine Art Disproportionierung der Diene in Dienyl- und Enyl-Reste, bei gleichzeitiger Koordination an das $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Fragment, ab.

Erhitzt man die η^3 -Dienyl-Komplexe IX–XIII in siedendem n-Hexan, so bilden sie unter CO-Abspaltung nahezu quantitativ Tricarbonyl- η^5 -dienyl-mangan(I)-Komplexe (XXI–XXIV). Diese fallen bei 193 K aus n-Hexan als gelbe Kristalle an, die zum Teil beim Erwärmen auf R.T. zu gelben Ölen schmelzen.



IR-Spektren

In den IR-Spektren findet man im CO-Streckschwingungsbereich für die Tetracarbonyl-mangan-Komplexe IX–XX jeweils vier Banden, die typisch für oktaedrische *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexe sind. Gleichermassen ist an den CO-Banden der Tricarbonyl-mangan-Komplexe XXI–XXIV eine faciale Anordnung der drei CO-Liganden abzulesen. Die CO-Schwingungsfrequenzen und die näherungsweise berechneten CO-Kraftkonstanten sind in Tab. 1 zusammengefasst.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die Konstitution und Konfiguration der η^3 -Enyl- und η^3 -Dienyl-Komplexe IX–XX lässt sich aus den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten ermitteln (Tab. 2, Fig.

(Fortsetzung s. S. 231)

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -SCHWINGUNGEN (cm^{-1}) UND CO-KRAFTKONSTANTEN (Nm^{-1}) DER KOMPLEXE IX–XXIV IN n-HEXAN-LÖSUNG

	$A_1^{(1)}$	B_1	$A_1^{(2)}$	B_2	k_1	k_2	k_3
IX	2062	1995	1976	1966	1585	1655	24
X	2061	1992	1976	1964	1582	1651	24
XI	2060	1994	1973	1965	1583	1653	23
XII	2060	1994	1973	1965	1583	1653	23
XIII	2065	1995	1974	1963	1581	1657	25
XIV	2060	1985	1970	1956	1571	1644	26
XV	2060	1985	1970	1956	1571	1644	26
XVI	2062	1989	1974	1959	1576	1649	26
XVII	2062	1989	1974	1959	1576	1649	26
XVIII	2057	1984	1968	1954	1568	1641	26
XIX	2060	1990	1970	1959	1575	1649	25
XX	2060	1990	1970	1956	1570	1649	25
	$A^{(1)}$	A''	$A^{(2)}$				
XXI	2028	1964	1945		1555	1596	38
XXII	2019	1954	1938		1545	1580	38
XXIII	2024	1959	1940		1548	1588	38
XXIV	2022	1958	1948		1562	1585	36

TABELLE 2

¹H-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER KOMPLEXE IX–XIII, XXI–XXIV UND XIV–XX δ IN (ppm) REL. 1 TMS UNGEFAHRE SIGNALFOLGEN (s = Singulett, d = Doublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett) UND INTENSITÄTEN IN KLAMMERN

Komplex	R(2)	R(4)	R(5)	1E	1Z	2	3	4	5E	5Z	Solvens
IX	H	H	H	2,60 (ddd,1)	1,72 (ddd,1)	4,85 (dt,1)	3,50 (t,1)	6,01 (dt,1)	4,94 (ddd,1)	5,22 (ddd,1)	CD ₂ Cl ₂
X	H	H	CH ₃	1,96 (ddd,1)	1,11 (dd,1)	4,17 (dt,1)	3,17 (t,1)	5,36 (m,2/2)	1,45 (d,3)	5,36 (m,2/2)	C ₆ D ₆
XI	CH ₃	H	H	1,92 (m,1)	1,13 (dd,1)	1,52 (m,3)	3,00 (d,1)	5,84 (dt,1)	4,93 (dd,1)	4,76 (dd,1)	C ₆ D ₆
XII	H	CH ₃	H	1,89 (dd,1)	1,06 (ddd,1)	4,26 (dt,3)	3,13 (d,1)	1,46 (m,3)	4,64 (m,1)	4,78 (m,1)	C ₆ D ₆
XIII	CH ₃	CH ₃	H	1,83 (d,1)	1,01 (dd,1)	1,61 (s,3)	2,75 (m,1)	1,63 (m,3)	4,81 (m,2/2)	4,81 (m,2/2)	C ₆ D ₆
XXI	H	H	H	2,57 (d,2/2)	0,57 (dd,2/2)	5,07 (m,2/2)	5,59 (t,1)	5,07 (m,2/2)	2,57 (d,2/2)	0,57 (dd,2/2)	CDCl ₃
XXII	H	H	CH ₃	1,99 (ddd,1)	0,07 (dd,1)	4,37 (ddd,1)	4,65 (t,1)	4,17 (dd,1)	1,22 (d,3)	0,92 (dq,1)	C ₆ D ₆
XXIII	CH ₃	H	H	2,62 (d,1)	0,44 (d,1)	2,10 (s,3)	5,61 (d,1)	5,12 (ddd,1)	2,64 (dd,1)	0,86 (dd,1)	CD ₂ Cl ₂
XXIV	CH ₃	CH ₃	H	2,08 (dd,2/2)	0,10 (dd,2/2)	1,57 (s,6/2)	4,74 (m,1)	1,57 (s,6/2)	2,08 (dd,2/2)	0,10 (dd,2/2)	C ₆ D ₆

Komplex	R(1E)	R(1Z)	R(2)	R(3E)	R(3Z)	1E	1Z	2	3E	3Z	
XIV	CH ₃	H	H	CH ₃	H	1.34 (d,6/2)	1.96 (m,2/2)	3.90 (t,1)	1.34 (d,6/2)	1.96 (m,2/2)	C ₆ D ₆
XV	CH ₃	H	H	H	CH ₃	1.39 (d,3)	2.74 (m,1)	3.89 (dd,1)	3.00 (m,1)	0.93 (d,3)	C ₆ D ₆
XVI	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	H	1.37 (d,3)	2.72 (m,1)	3.82 (dd,1)	0.98 (m,2) 0.78 (t,3)	2.88 (m,1)	C ₆ D ₆
XVII	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	1.41 (d,3)	2.07 (m,2/2)	4.02 (t,1)	1.65 (m,2) 0.88 (t,3)	2.07 (m,2/2)	C ₆ D ₆
XVIII	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	1.52 (s,3)	1.00 (s,3)	3.86 (d,1)	1.44 (d,3)	2.43 (dq,1)	CD ₂ Cl ₂
XIX	H	H	CH ₃	C ₃ H ₇	H	2.46 (d,1)	1.38 (dd,1)	2.03 (s,3)	2.34 (m,1) 1.22 (d,3) 1.16 (d,3)	2.52 (d,1)	CD ₂ Cl ₂
XX	H	H	CH ₃	H	C ₃ H ₇	3.00 (m,1)	2.23 (dd,1)	1.93 (s,3)	3.39 (d,1)	~1.0 (m,1) 1.08 (d,6)	CD ₂ Cl ₂

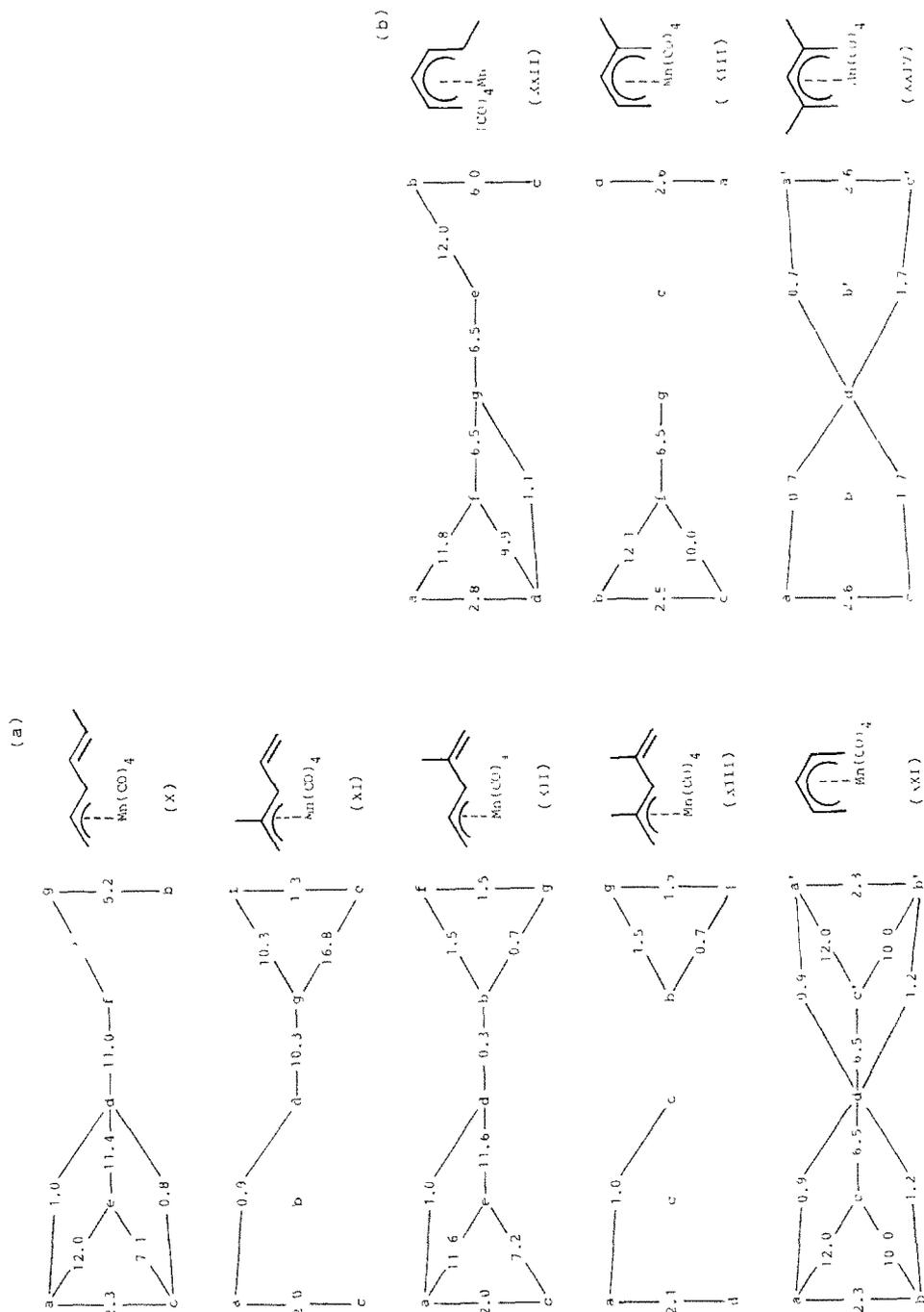


Fig. 1 δ - J -Diagramme der Komplexe X–XIII und XXI–XXIV Signalbezeichnung in alphabetischer Reihenfolge gemäss den δ -Werten in Tab. 2 von höherem nach tieferem Feld, Kopplungskonstanten in Hz.

1). Zahl und Stellung von Substituenten an einem η^3 -Allyl-Liganden sind an den über einen weiten Bereich auftretenden, einfach strukturierten Signalen der vorhandenen Enylprotonen sicher abzulesen [13].

Für die Komplexe IX, X und XII erhält man jeweils vier Signale *E*-monosubstituierter Allyl-Liganden. Die Resonanzen der Substituenten beweisen für IX einen Vinyl-, für X einen 1-Propenyl- und für XII einen Isopropenyl-Rest. Im Falle von X sind die beiden Olefinsignale der 1-Propenylgruppe nur wenig gegeneinander verschoben, so dass eine Bestimmung der vicinalen Kopplungskonstanten vereitelt wird. Somit kann auch keine Aussage über *E*- oder *Z*-Konfiguration dieser Gruppe gemacht werden.

XI, XIII und XIX zeigen die drei Enyl-Signale von in 2- und 3*E*-Stellung disubstituierten Allyl-Liganden. Ferner je ein Singulett für die 2-ständige Methylgruppe, sowie Signale eines Vinyl-, Isopropenyl- bzw. Isopropylrestes in 3*E*-Position. XX unterscheidet sich von XIX durch die 3*Z*-Stellung der Isopropylgruppe.

Bei XIV–XVII ist am Signal des zentralen Enylprotons klar zu erkennen, dass sich die Substituenten am Allyl-Liganden in 1*E*-, 3*E*- bzw. 1*E*-, 3*Z*-Stellung befinden. Bei XIV und XV sind dies zwei Methylreste, bei XVI und XVII ein Methyl- und ein Ethylrest. Die Komplexe XIV und XV bzw. XVI und XVII liegen als Isomerengemische vor, die durch HPLC nicht aufgetrennt werden konnten.

In XVIII sind die Positionen 1*E*, 1*Z* und 3*E* methyliert. Dies spiegelt sich in den beiden Methylsingulett, dem Methyldoublett und den beiden Enylprotonen-Signalen wider.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale des η^5 -Pentadienyl-Komplexes XXI, der bei geringer thermischer Belastung (342 K) aus IX durch Decarbonylierung entsteht, bilden ein $AA'MM'XX'Y$ -Spinsystem, welches typisch für den unsubstituierten η^5 -Pentadienyl-Liganden (XXI) ist (Tab. 2, Fig. 1). Die Kopplungskonstanten lassen sich aus den einfachen Signalen direkt entnehmen. Die gefundenen Werte für die vicinalen Kopplungen zwischen H(1*E*) bzw. H(1*Z*) mit H(2) stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein [14]. Gleichermassen können die Positionen der Methylgruppen in den Komplexen XXII–XXIV aus den Signal-Kopplungskonstanten-Diagrammen sicher abgelesen werden. So folgt bei XXII aus der Kopplung zwischen H(4) und H(5) von 12.0 Hz die *E*-Stellung der 5-ständigen Methylgruppe. Zwei voneinander durch eine Methylgruppe getrennte Spinsysteme von vier und zwei Protonen beweisen für XXIII die 2-Stellung der Methylgruppe. Auf einen symmetrischen Bau des Dienyl-Liganden von XXIV lässt die geringe Anzahl der Protonensignale von XXIV schliessen. Neben einem Methylsingulett der relativen Intensität 6 erkennt man zwei sp^2 -Methylengruppensignale der Intensität 2 mit denen ein einzelnes Proton in schwacher Spin–Spin-Wechselwirkung steht. Hieraus ist unmittelbar auf Methylsubstituenten am Pentadienyl-Gerüst in 2,4-Stellung zu schliessen.

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Komplexe IX–XIII, XIV, XV, XVIII, XXIII und XXIV (Tab. 3) ergänzen die Informationen aus den $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren. Die Zuordnung der Signale basiert auf ihrer ^{13}C – ^1H -Kopplung und chemischen Verschiebung. Entsprechend der Komplexsymmetrie werden bei abgesenkten Temperaturen für die $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Komplexe drei oder vier, für die $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Komplexe

TABELLE 3

¹³C-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON IX–XIII, XXIII, XXIV, XIV, XV UND XVIII δ IN (ppm) REL. I. TMS; ¹³C–¹H-KOPPLUNGSKONSTANTEN IN Hz

Komplex	R(2)	R(4)	R(5)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	R(2)	R(4)	R(5)	CO	T (K)	Solvens
IX	H	H	H	37.3 (161)	91.8 (156)	66.6 (158)	138.6 (153)	112.5 (156)				220.3 218.6 216.2 215.3	233	CD ₂ Cl ₂
	H	H	CH ₃	36.2 (160)	90.4 (157)	69.7 (153)	132.0 (152)	125.8 (153)			17.6 (126)	216.6 216.4 215.9 215.8	233	CD ₂ Cl ₂
	CH ₃	H	H	40.6 (155)	107.0	65.6 (149)	135.6 (153)	113.6 (160)	21.1 (124)			220.3 218.4 216.5 215.0	223	CD ₂ Cl ₂
	H	CH ₃	H	34.7 (158)	87.5 (156)	71.7 (152)	142.3	113.1 (162)		17.7 (125)		220.3 218.4 216.5 215.0	223	CD ₂ Cl ₂

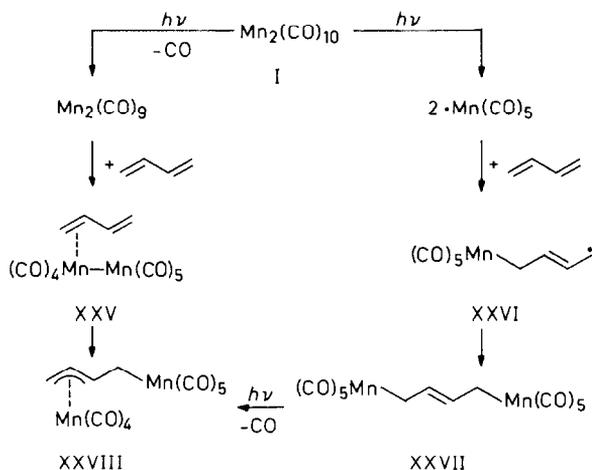
XII	H	CH ₃	H	34.7 (158)	87.5 (156)	71.7 (152)	142.3	113.1 (162)	17.7 (125)	220.3 218.4 216.5 215.0	223	CD ₂ Cl ₂
XIII	CH ₃	CH ₃	H	40.1 (159)	109.3 (153)	71.7 (153)	144.0	117.1 (160)	24.5 (127)	221.8 220.7 218.3 216.2	213	CD ₂ Cl ₂
XXIII	CH ₃	H	H	54.6 (162)	112.9	95.8 (161)	87.5 (167)	54.6 (162)	24.4 (127)	226.0 217.5 216.5	213	CD ₂ Cl ₂
XXIV	CH ₃	CH ₃	H	57.1 (163)	112.9	90.76 (166)	112.9	57.1 (163)	27.0 (131)	228.3 219.2	203	CD ₂ Cl ₂
Komplex	R(1E)	R(1Z)	R(3)	C(1)	C(2)	C(3)	R(1E)	R(1Z)	R(3)			
XIV	CH ₃	H	CH ₃	62.9 (158)	96.2 (152)	62.9 (158)	20.0 (129)		20.0 (129)	232.8 240.0 243.7	243	C ₇ D ₈
XV	H	CH ₃	CH ₃	56.3 (155)	92.8 (158)	54.6 (155)		19.8 (125)	20.0 (129)	232.8 240.0 243.7	243	C ₇ D ₈
XVIII	CH ₃	CH ₃	CH ₃	74.1	94.2 (155)	57.4 (151)	29.9 (126)	19.9 (127)	25.2 (127)	220.6 219.8 217.2 215.7	220	CD ₂ Cl ₂

zwei oder drei CO-Signale erhalten. Daran ist zu ersehen, dass bei den vorgegebenen Messtemperaturen die untersuchten Komplexe konfiguratív starr sind. Ob bei höheren Temperaturen ein Carbonylliganden-Austausch erfolgt, kann nicht entschieden werden, da die CO-Signale bei höheren Temperaturen durch Quadrupol-Wechselwirkungen der ^{13}C O-Liganden mit ^{55}Mn stark verbreitert werden. Mögliche Austauschverbreiterungen können daher nicht klar als solche erkannt werden.

Diskussion

Die UV-Bestrahlung von Dekacarbonyldimangan(0) (I) ergibt in Gegenwart von 1,3-Butadien primär als Hauptprodukt das zweikernige μ -(2-4:1- η -3-Buten-1,2-diyl)enneacarbonyl-dimangan (XXVIII) (Schema 1) [13].

SCHEMA 1

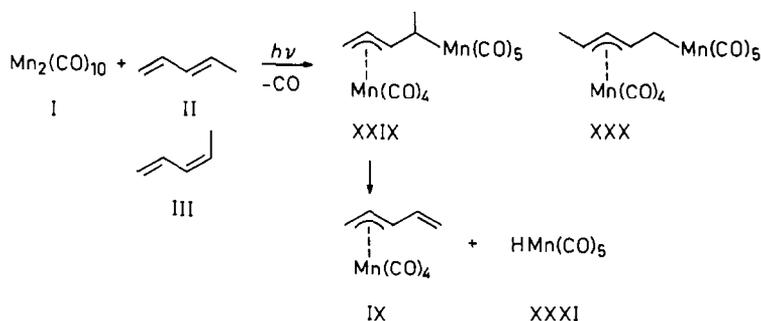


XXVIII entsteht aus I durch Abspaltung eines CO-Liganden und Einbau des 1,3-Butadiens zwischen die Manganatome. Es ist experimentell gesichert, dass bei UV-Bestrahlung I zwei reaktive Intermediate bildet. Durch photochemische Homolyse der Mn-Mn-Bindung entstehen kurzlebige $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Radikale, durch CO-Abspaltung das $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ -Komplexfragment [15,16]. Die Reaktion von 1,3-Butadien mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ sollte zu $\text{Mn}_2(\text{CO})_9(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)$ (XXV), mit $\text{Mn}(\text{CO})_5$ über ein $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{C}_4\text{H}_6$ -Radikal (XXVI), und mit einem weiteren $\text{Mn}(\text{CO})_5$ zu $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{C}_4\text{H}_6-\text{Mn}(\text{CO})_5$ (XXVII) führen. Komplex XXVIII wird aus XXV durch Wanderung der $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppe [13], aus XXVII durch photochemische CO-Abspaltung und σ - π -Umlagerung des Enylsystems gebildet. Eine solche CO-Abspaltung ist eine bevorzugte Reaktion von Carbonyl- η^1 -enyl-metall-Komplexen [17-19].

Zu XXVIII analoge Verbindungen werden bei der photochemischen Umsetzung von I mit den Dienen II-VIII nicht beobachtet, trotzdem dürften sie als Zwischenstufen bei diesen Reaktionen eine Schlüsselrolle spielen. Zumindest können durch die Annahme von XXVIII entsprechenden Intermediaten die spektroskopisch gesicherten Konstitutionen und Konfigurationen der isolierten Reaktionsprodukte IX-XX zwanglos erklärt werden.

E- oder *Z*-1,3-Pentadien (II, III) ergibt mit I photochemisch ein Gemisch von Tetracarbonylmangan-Komplexen mit *E*-2,4-Pentadien-1-yl- (IX), *EE*-3-Penten-2-yl- (XVI) und *EZ*-3-Penten-2-yl-Liganden (XV). Als Zwischenstufe der Reaktion wäre entsprechend XXVIII ein Enneacarbonyl-dimangan-Komplex mit 2-Penten-1,4-diyl- (XXIX) oder 3-Penten-1,2-diyl-Ligand (XXX) zu erwägen. Da XXIX zwei Chiralitätselemente, einen 3-substituierten Allyl-Liganden und ein asymmetrisches C(4)-Atom enthält, sind zwei diastereomere Formen möglich (Schema 2).

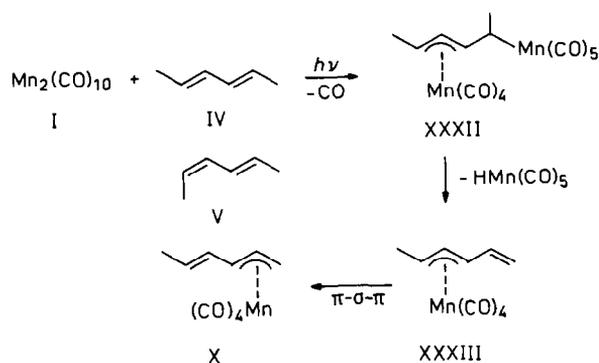
SCHEMA 2



XXIX wird durch eine β -Eliminierung von Pentacarbonyl-hydridomangan(I) (XXXI) direkt in IX überführt. Dagegen ergäbe XXX nach einer entsprechenden β -Eliminierung kein stabiles Produkt. Da auch XXX selbst nicht beobachtet wurde, liegt der Schluss nahe, dass I mit II bzw. III photochemisch nur über XXIX zu IX reagiert. Offenbar bildet sich bevorzugt ein möglichst wenig substituiertes η^3 -Allylsystem aus. Die Komplexe XIV und XV entstehen durch Photoreaktion des freigesetzten XXXI mit II oder III, was bereits für die direkte Umsetzung dieser Reaktanden nachgewiesen wurde [20].

Stellt man die gleichen Überlegungen für die Reaktion von I mit IV bzw. V an, so ist ein Enneacarbonyl- μ -(2-4:5- η -3-hexen-2,5-diyl)dimangan-Komplex (XXXII) als Zwischenprodukt zu formulieren. Es zeigt sich allerdings, dass diese Umsetzung keineswegs so glatt abläuft wie mit den anderen Dienen. Der Grund hierfür ist in dem doppelt substituierten Allylsystem von XXXII zu suchen, welches sterisch ungünstiger als ein einfach substituiertes Allylsystem ist (Schema 3).

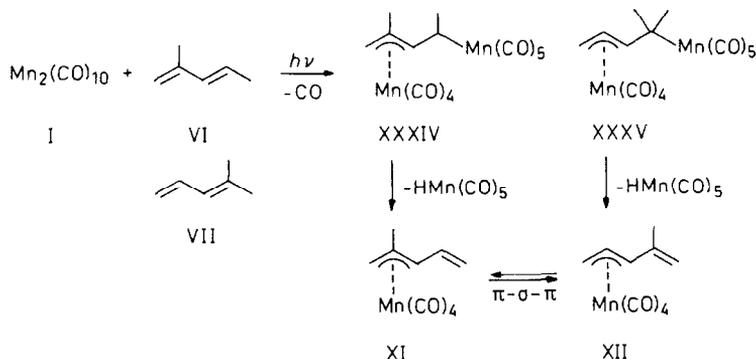
SCHEMA 3



Weiterhin ergibt XXXII nach β -Eliminierung von XXXI nicht unmittelbar das isolierte Reaktionsprodukt X, sondern einen 3-5- η -1,4-Hexadien-3-yl-Komplex XXXIII. Erst eine Verschiebung des $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Komplexfragments entlang der Kohlenstoffkette von der 3-5- in die 1-3-Stellung überführt XXXIII in X. Eine solche Verschiebung kann durch eine π - σ - π -Umlagerung bewirkt werden, wie sie zur Erklärung des *E-Z*-Austausches von 1- und 3-ständigen Protonen von η^3 -Allylkomplexen diskutiert wird [21]. Die neben X entstehenden *EE*- und *EZ*-2-4- η -3-Hexen-2-yl-Komplexe XVI und XVII bilden sich wiederum durch Reaktion von XXXI mit den Dienen IV oder V.

Die valenzisomeren Diene VI und VII ergeben mit I jeweils die gleiche Mischung aus zwei η^3 -Dienyl- (XI, XII) und einen η^3 -Enyl-Komplexe (XVIII). Nimmt man für die Zwischenstufen der Reaktion die Ausbildung des Enylsystems an den drei C-Atomen der Diene mit den wenigsten Substituenten an, so sind ausgehend von VI und VII zwei unterschiedliche Intermediate XXXIV und XXXV zu erwarten (Schema 4).

SCHEMA 4

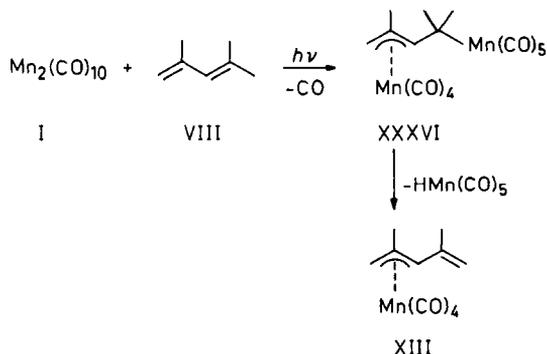


XXXIV geht durch β -Eliminierung von XXXI in XI, XXXV in XII über. Da jedoch stets beide Komplexe im Reaktionsgemisch erhalten werden, muss wie bereits für X ausgeführt, eine Wanderung der $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Gruppe angenommen werden. Die Folgereaktion von XXXI mit VI oder VII liefert schliesslich in beiden Fällen den Enylkomplex XVIII.

Das Produktbild der Umsetzung von I mit VIII schliesst sich dem von I mit II bzw. mit III an. Als Zwischenprodukt ist ein $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ -Komplex mit 1-3:4- η -2,4-Dimethyl-2-penten-1,4-diyll-Brücke (XXXVI) naheliegend (Schema 5). Hieraus entsteht XIII durch Abspaltung von XXXI. Dessen Reaktion mit VIII könnte zu drei isomeren η^3 -Enylkomplexen führen, von denen allerdings nur zwei beobachtet werden. Es handelt sich hierbei um die recht thermolabilen *E*- und *Z*-1-3- η -2,5-Dimethyl-2-penten-1-yl-Komplexe XIX und XX. Das dritte denkbare Isomere mit einem 2-4- η -2,4-Dimethyl-3-penten-2-yl-Liganden wird offenbar aus sterischen Gründen nicht gebildet.

Die thermische Decarbonylierung von IX–XIII ergibt die η^5 -Dienylkomplexe XXI–XXIV, von denen XXI bereits auf anderem Wege vor kurzem synthetisiert wurde [14]. Weiterhin wurde gemutmasst, dass XXII bei der Umsetzung des Grignardproduktes von 3-Brom-1,5-hexadien mit Trimethylchlorstannan und nachfol-

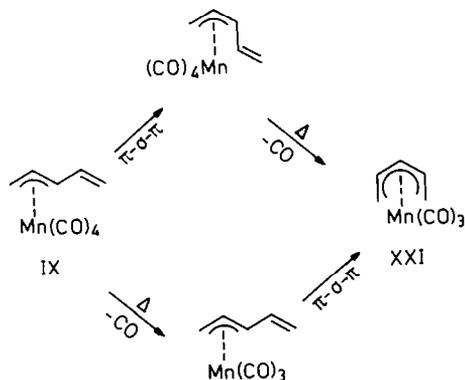
SCHEMA 5



gend mit $\text{Mn(CO)}_5\text{Br}$ entstehen könnte [22], ohne dass dies experimentell abgesichert wurde.

Die thermische Bildung der η^5 -Dienylkomplexe XXI–XXIV erfordert ausser der CO-Abspaltung von IX–XIII eine *E-Z*-Isomerisierung der η^3 -Dienylliganden. Eine Entscheidung, ob die CO-Abspaltung der *E-Z*-Isomerisierung vorgelagert ist oder umgekehrt, kann naturgemäss nicht getroffen werden (Schema 6).

SCHEMA 6



Unsere Untersuchungen zeigen, dass man die photochemische Reaktivität von I gegenüber konjugierten Dienen mit einer aus mindestens fünf Kohlenstoffatomen bestehenden Kette zur Synthese bislang unbekannter η^3 -Pentadienyl-Komplexe ausnutzen kann. Hierbei fallen diese stets mit dem Vinyl-, 1-Propenyl- oder Isopropenylrest in *3E*-Stellung, die sterisch begünstigt ist, an. Die Koordination der freien Doppelbindung an das Mangan unter Abspaltung von CO kann thermisch leicht bewirkt werden, wobei η^5 -Dienyl-Komplexe erhalten werden können.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden routinemässig unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Das als Lösungsmittel benutzte n-Hexan wurde vor Gebrauch über

P_4O_{10} absolutiert, über Al_2O_3 (0% Wasser) filtriert und mit Stickstoff gesättigt. Bestrahlungsapparat: Duran. UV-Lampe: TQ 718 (Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH). HPLC: Chromatograph SP 8000 (Spectra Physics); Säule: Kieselgel Si 100, ID 16 mm (Knauer); Differentialrefraktometer R 403 (Waters); UV-Detektor Modell 770 (Spectra Physics). NMR: P-FT-NMR-Spektrometer WP 200; 200 MHz (1H); 50.28 MHz (^{13}C) (Bruker). C- und H-Elementaranalysen: Microanalyzer 240 (Perkin-Elmer). IR: Modell 297 (Perkin-Elmer). Das für die Reaktionen eingesetzte Dekacarbonyldimangan(0) (I) (Alfa, Ventron GmbH) wurde vor der Verwendung i. Vak. sublimiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Tetracarbonyl- η^3 -pentadienylmangan- (IX–XIII) und Tetracarbonyl- η^3 -pentenylmangan-Komplexen (XIV–XX)

Eine Lösung von ca. 1 g $Mn_2(CO)_{10}$ (I) und ca. 2 ml Dien (II–VIII) in 700 ml n-Hexan wird bei 248 K unter IR-Kontrolle so lange mit einer UV-Lampe bestrahlt, bis I fast vollständig verbraucht ist. Die Reaktionslösung wird zur Abtrennung unlöslicher Zersetzungsprodukte über Filterflocken filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der ölige, gelbe Rückstand wird in ca. 20 ml n-Hexan aufgenommen und durch präparative HPLC mit n-Hexan als Laufmittel in seine Komponenten aufgetrennt.

Tetracarbonyl-1-3- η -(E-2,4-hexadien-1-yl)mangan (X), Tetracarbonyl- η^3 -(EE-3-hexen-2-yl)mangan (XVI) und Tetracarbonyl- η^3 -(EZ-3-hexen-2-yl)mangan (XVII)

Eine n-Hexanlösung von 1.00 g (2.56 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$ (I) und 1.8 ml EE-2,4-Hexadien (IV) wird 180 min lang bestrahlt. Die 1. HPLC-Fraktion enthält das Isomerengemisch aus XVI und XVII als gelbes Öl. Ausbeute 100 mg (16% bez. auf I). Die 2. Fraktion enthält X als gelbes Öl. Ausbeute 45 mg (7% bez. auf I).

Eine n-Hexanlösung von 960 mg (2.46 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$ (I) und 2 ml EZ-2,4-Hexadien (V) wird 160 min lang bestrahlt. Ausbeute an dem Isomerengemisch aus XVI und XVII 142 mg (23% bez. auf I). Ausbeute an X 110 mg (18% bez. auf I).

XVI, XVII: Gef.: C, 48.8; H, 4.61. $C_{10}H_{11}MnO_4$ (250.13) ber.: C, 48.02; H, 4.43%.

X:Gef.: C, 47.5; H, 3.56. $C_{10}H_9MnO_4$ (248.12) ber.: C, 48.41; H, 3.66%.

Tetracarbonyl-1-3- η -(E-2-methyl-2,4-pentadien-1-yl)mangan (XI), Tetracarbonyl-1-3- η -(E-4-methyl-2,4-pentadien-1-yl)mangan (XII) und Tetracarbonyl- η^3 -(E-2-methyl-3-penten-2-yl)mangan (XVIII)

Eine n-Hexanlösung von 1.00 g (2.56 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$ (I) und 1.9 ml E-2-Methyl-1,3-pentadien (VI) wird 200 min lang bestrahlt. Die 1. HPLC-Fraktion enthält XVIII als gelbes Öl. Ausbeute 165 mg (26% bez. auf I). Die 2. Fraktion das Isomerengemisch aus XI und XII als gelboranges Öl. Ausbeute 170 mg (27% bez. auf I).

Eine n-Hexanlösung von 750 mg (1.92 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$ (I) und 2 ml 4-Methyl-1,3-Pentadien (VII) wird 60 min lang bestrahlt. Ausbeute an XVIII 23 mg (5% bez. auf I). Ausbeute an dem Isomerengemisch aus XI und XII 65 mg (14% bez. auf I).

XVIII: Gef.: C, 48.5; H, 4.55. $C_{10}H_{11}MnO_4$ (250.13) ber.: C, 48.02; H, 4.43%.

XI, XII: Gef.: C, 48.1; H, 3.64. $C_{10}H_9MnO_4$ (248.12) ber.: C, 48.41; H, 3.66%.

Tetracarbonyl-1-3-η-(E-2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)mangan (XIII), Tetracarbonyl-η³-(E-2,4-dimethyl-2-penten-1-yl)mangan (XIX) und Tetracarbonyl-η³-(Z-2,4-dimethyl-2-penten-1-yl)mangan (XX)

Eine n-Hexanlösung von 830 mg (2.12 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (I) und 2 ml 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien (VIII) wird 105 min lang bestrahlt. Die 1. HPLC-Fraktion enthält das Isomeregemisch von XIX und XX als gelbes Öl. Ausbeute 15 mg (3% bez. auf I). Die 2. Fraktion enthält XIII als gelbes Öl. Ausbeute 62 mg (11% bez. auf I). Gef.: C, 50.2; H, 4.14. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{MnO}_4$ (262.14) ber.: C, 50.40; H, 4.23%.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Tricarbonyl-η⁵-pentadienylmangan-Komplexe XXI–XXIV

Die n-Hexanlösung eines Tetracarbonyl-η³-pentadienylmangan-Komplexes (IX–XIII) wird solange unter Rückfluss erhitzt, bis im IR-Spektrum die CO-Banden der Ausgangsverbindung verschwunden sind. Die Reaktionslösung wird über Filterflocken filtriert, auf wenige ml eingengt und zum Auskristallisieren auf 183 K gekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden gesammelt und i. Vak. getrocknet. Die Thermolyse verläuft praktisch quantitativ. Allerdings treten beim wiederholten Umkristallisieren Ausbeuteverluste auf.

Tricarbonyl-η⁵-(2,4-pentadien-1-yl)mangan (XXI)

80 mg (0.34 mmol) IX werden in 5 ml n-Hexan 80 min lang erhitzt. Man erhält XXI in Form gelber Kristalle. Ausbeute 35 mg (50% bez. auf IX).

Tricarbonyl-η⁵-(E-2,4-hexadien-1-yl)mangan (XXII)

370 mg (1.49 mmol) X werden in 20 ml n-Hexan 240 min lang erhitzt. Die erhaltenen gelben Kristalle von XXII schmelzen bei R.T. zu einem gelben Öl. Ausbeute 56 mg (20% bez. auf X). Gef.: C, 48.3; H, 3.86. $\text{C}_9\text{H}_9\text{MnO}_3$ (220.11) ber.: C, 49.11; H, 4.12%.

Tricarbonyl-η⁵-(2-methyl-2,4-pentadien-1-yl)mangan (XXIII)

600 mg (2.42 mmol) des Isomeregemisches aus XI und XII werden in 20 ml n-Hexan 390 min lang erhitzt. Die erhaltenen gelben Kristalle an XXIII schmelzen bei R.T. zu einem gelborangen Öl. Ausbeute 245 mg (46% bez. auf XI, XII). Gef.: C, 48.8; H, 4.00. $\text{C}_9\text{H}_9\text{MnO}_3$ (220.11) ber.: C, 49.11; H, 4.12%.

Tricarbonyl-η⁵-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)mangan (XXIV)

20 mg (0.08 mmol) XIII werden in 5 ml n-Hexan 15 min lang erhitzt. XXIV fällt in gelben Kristallblättchen an. Ausbeute 15 mg (80% bez. auf XIII). Gef.: C, 51.0; H, 4.71. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{MnO}_3$ (234.13) ber.: C, 51.30; H, 4.74%.

Dank

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

Literatur

- 1 J.E. Mahler und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 1511.
- 2 U. Giannini, E. Pellino und M.P. Lachi, J. Organomet. Chem., 12 (1968) 551.

- 3 D.R. Wilson, A.A. Di Lullo und R.D. Ernst, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5928
- 4 M. Leyendecker und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 249 (1983) C31
- 5 J.R. Bleeker und M.K. Hays, *Organometallics*, 2 (1983) 1263.
- 6 H. Lehmkuhl und C. Naydowski, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) C30
- 7 L.S. Hegedus und S. Varapath, *Organometallics*, 1 (1982) 259
- 8 P. Powell, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) 393.
- 9 M.A. Paz-Sandoval und P. Powell, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 205
- 10 J.R. Bleeker und M.K. Hays, *Organometallics*, 3 (1984) 506.
- 11 P. Powell, *J. Organomet. Chem.*, 206 (1981) 239
- 12 M. Leyendecker, W.S. Sheldrick und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C37
- 13 C.G. Kreiter und W. Lipps, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 973.
- 14 D. Seyferth, E.W. Goldman und J. Pomet, *J. Organomet. Chem.*, 208 (1981) 189
- 15 L.J. Rothberg, N.J. Cooper, K.S. Peters und V. Vaida, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3536
- 16 H. Yesaka, T. Kobayashi, K. Yasufuku und S. Nagakura, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6249
- 17 H.D. Kaesz, R.B. King und F.G.A. Stone, *Z. Naturforsch. B*, 15 (1960) 682
- 18 M.L.H. Green und P.L.I. Nagy, *J. Chem. Soc.*, (1963) 189
- 19 M. Cousins und M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 421
- 20 W. Lipps und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 185
- 21 K. Vrieze, in: L.M. Jackman und F.A. Cotton (Hrsg.), *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York, (1975) 441
- 22 E.W. Abel und S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1706