

Journal of Organometallic Chemistry, 406 (1991) 159–170
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21370

Photochemische Reaktionen von Übergangsmetall- Organyl-Komplexen mit Olefinen

IV *. [4 + 5]-Cycloaddition konjugierter Diene an Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-mangan

Cornelius G. Kreiter * und Klaus Lehr

*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. September 1990)

Abstract

Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-manganese (**1**) reacts photochemically with the conjugated dienes 1,3-butadiene (**A**), 2-methyl-1,3-butadiene (**B**), Z-1,3-pentadiene (**C**), E-1,3-pentadiene (**D**), E,E-2,4-hexadiene (**E**), 2,4-hexadien-1-ol (**F**), and 2,4-hexadienoic acid methyl ester (**G**) in a formal [4 + 5] cycloaddition to tricarbonyl manganese complexes with correspondingly substituted $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadiene-1-yl ligands (**2A–2G**). The reaction of **1** and **A** also yields tetracarbonyl- η^3 -Z, E, Z-3,6,8-nonatriene-2-yl-manganese (**3A**) as by-product. No cycloaddition is observed when **1** and cyclohexadiene (**H**) are irradiated. The reaction yields tetracarbonyl- η^3 -E-5-(4-penten-1,3-diyl)-1,3-cyclohexadiene-manganese (**3H**), dicarbonyl- $\eta^{4:3}$ -Z, Z-5-(3-penten-1,2-diyl)-1,3-cyclohexadiene-manganese (**4H**), and dicarbonyl- $\eta^{5:2}$ -Z-6-(3-penten-1-yl)-2,4-cyclohexadien-1-yl-manganese (**4H'**). Under ambient conditions the complexes **4H** and **4H'** react with CO to give **3H**. The complexes **2A–4H'** were characterised by IR and ^1H NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-mangan (**1**) reagiert photochemisch mit den konjugierten Dienen 1,3-Butadien (**A**), 2-Methyl-1,3-butadien (**B**), Z-1,3-Pentadien (**C**), E-1,3-Pentadien (**D**), E,E-2,4-Hexadien (**E**), 2,4-Hexadien-1-ol (**F**) und 2,4-Hexadiensäuremethylester (**G**) in einer formalen [4 + 5]-Cycloaddition zu Tricarbonylmangan-Komplexen mit entsprechend substituierten $\eta^{3:2}$ -2,6-Cyclononadien-1-yl Liganden (**2A–2G**). Die Reaktion von **1** und **A** liefert auch Tetracarbonyl- η^3 -Z, E, Z-3,6,8-nonatrien-2-yl-mangan (**3A**) als Nebenprodukt. Keine Cycloaddition wird bei der Bestrahlung von **1** und Cyclohexadien (**H**) beobachtet. Die Umsetzung liefert Tetracarbonyl- η^3 -E-5-(4-penten-1,3-diyl)-1,3-cyclohexadien-mangan (**3H**), Dicarbonyl- $\eta^{4:3}$ -Z, Z-5-(3-penten-1,2-diyl)-1,3-cyclohexadien-mangan (**4H**), und Dicarbonyl- $\eta^{5:2}$ -Z-6-(3-penten-1-yl)-2,4-cyclohexadien-1-yl-mangan (**4H'**). Die Komplexe **4H** und **4H'** reagieren bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck mit CO zu **3H**. Die Konstitution der Komplexe **2A–4H'** wurde anhand der IR und ^1H -NMR Spektren ermittelt.

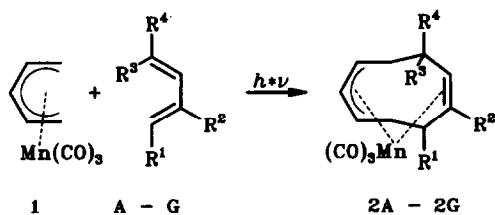
* III. Mitteilung siehe Ref. 1.

Einleitung

2,4-Hexadien bzw. 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien reagieren photochemisch mit Decacarbonyldimangan zu Tetracarbonyl-mangan-Komplexen mit methylsubstituierten η^3 -Enyl und η^3 -*E*-Dienyl-Liganden [2,3]. Als Nebenprodukte entstehen durch eine vom Mangan vermittelte [4 + 5]-Cycloaddition von Dienyl-Ligand und Dien die Cyclononadienyl-Komplexe Tricarbonyl- η^3 :²-4,5,8-trimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan bzw. Tricarbonyl- η^3 :²-1,3,5,5,7-pentamethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan [4]. Da mittlere Carbocyclen aus sterischen Gründen nach gängigen organischen Synthese-Methoden nur schwer zugänglich sind [5–12], schien es sinnvoll, die Grenzen der mangan-vermittelten [4 + 5]-Cycloaddition auszuloten. Über die photochemische Umsetzung von Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl-mangan mit einfachen konjugierten Dienen haben wir vor kurzem berichtet [1]. Im folgenden soll das reaktive Verhalten der Stammverbindung, Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-mangan, gegen einige konjugierte Diene beschrieben werden.

Präparative Ergebnisse

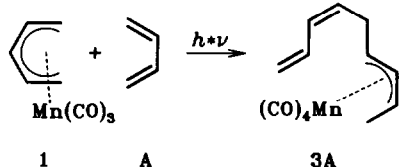
Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-mangan (**1**) und die konjugierten Diene 1,3-Butadien (**A**), 2-Methyl-1,3-butadien (**B**), *Z*-1,3-Pentadien (**C**), *E*-1,3-Pentadien (**D**), *E,E*-2,4-Hexadien (**E**), 2,4-Hexadien-1-ol (**F**), 2,4-Hexadiensäuremethylester (**G**) sowie 1,3-Cyclohexadien (**H**) wurden in *n*-Hexan-Lösung zwischen 223 und 253 K mit UV-Licht bestrahlt. Die Kontrolle der Reaktionen erfolgt IR-spektroskopisch anhand der $\nu(\text{CO})$ Banden von **1** und der Produkte. Nach vollständigem Verbrauch der Ausgangsverbindung bzw. sobald eine Verringerung der Produktkonzentrationen zu erkennen ist, wird die Bestrahlung abgebrochen. Die Reaktionsmischungen werden durch Säulen- oder Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie aufgetrennt und die isolierten Produkte aus *n*-Pentan bei 193 K umkristallisiert.



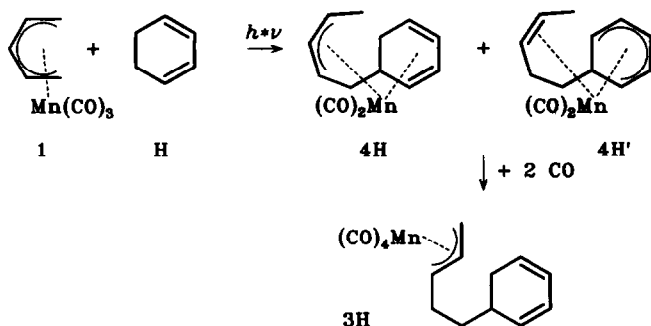
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
A, 2A	H	H	H	H
B, 2B	H	CH ₃	H	H
C, 2C	H	H	CH ₃	H
D, 2D	H	H	H	CH ₃
E, 2E	CH ₃	H	H	CH ₃
F, 2F	CH ₃	H	H	CH ₂ OH
G, 2G	CH ₃	H	H	COOCH ₃

Aus den Reaktionslösungen der Umsetzungen von **1** mit A–G werden blaßgelbe bis gelbe Tricarbonyl- η^3 -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan-Komplexe **2A–2G** isoliert. Mit **C** und **D** entstehen die [4 + 5]-Cycloaddukte **2C**, **2D** nur in mäßigen Ausbeuten. In recht guten Ausbeuten fallen dagegen **2E–2G** an.

Bei der Photolyse von **1** und 1,3-Butadien (**A**) entsteht neben dem [4 + 5]-Cycloaddukt **2A** Tetracarbonyl- η^3 -Z, E, Z-3,6,8-nonatrien-2-yl-mangan (**3A**) in nennenswerter Menge als Nebenprodukt.



1,3-Cyclohexadien (**H**) ergibt photochemisch mit **1** kein [4 + 5]-Cycloaddukt. Aus der Reaktionsmischung werden ein Tetracarbonyl (**3H**) und zwei isomere Dicarbonyl-mangan-Komplexe (**4H**, **4H'**) mit Pentendiyl-cyclohexadien- bzw. Pentenyl-cyclohexadienyl-Liganden erhalten. Die Komplexe **4H** und **4H'** reagieren in n-Hexan-Lösung bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck mit CO zu **3H**.



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

Die Konstitutionen der Kohlenwasserstoff-Liganden der Komplexe **2A–2G**, **3A**, **3H**, **4H** und **4H'** wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Die Zuordnung der Signale stützt sich auf deren chemischen Verschiebungen sowie Kopplungskonstanten und ist durch Homo-Entkopplungsexperimente abgesichert. Im folgenden wird, um die Konstitutionsermittlung zu erläutern, auf spektroskopische Besonderheiten der einzelnen Verbindungen eingegangen. Die chemischen Verschiebungen der [4 + 5]-Cycloaddukte **2A–2G** sind in Tab. 1 aufgelistet.

Komplex **2A**, das Hauptprodukt der photochemischen Umsetzung von **1** mit 1,3-Butadien (**A**) und somit die Stammverbindung aller [4 + 5]-Cycloaddukte, ergibt für die dreizehn Ring-Protonen sieben Signale der relativen Intensitäten 2:2:1:2:2:2:2 (Fig. 1), woraus unmittelbar C_s -Symmetrie für **2A** folgt. Das Multiplett bei tiefstem Feld ist den beiden olefinischen Protonen H6, H7 zuzordnen. Die Protonen H1, H3 des Enyl-Systems erscheinen als Doppel-Doppel-Dublett bei $\delta = 4.39$ ppm, H2 als Triplet bei $\delta = 3.37$ ppm. Bei höherem Feld sind vier Multipletts der vier aliphatischen Methylengruppen an C4, C9 und C5, C8 zu

Tabelle 1

$^1\text{H-NMR}$ -chemische Verschiebungen von **2A**–**2G** in C_6D_6 bei 293 K; δ (ppm) rel. TMS. Signalformen (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett). Meßfrequenz 200 MHz

	2A	2B	2C	2D	2E	2F	2G
1	4.39 m	4.75 m	4.50 ddd	4.30 m	4.30 m	4.48 m	4.23 m
2	3.37 t	3.40 t	3.33 t	3.36 t	3.39 t	3.71 t	3.31 t
3	4.39 m	4.30 m	4.10 dt	4.35 m	4.30 m	4.73 m	4.50 m
4	2.42 m	1.76 m	1.30 m	2.60 dd	2.26 m	2.38 m	2.00 m
4'	2.06 m	2.15 m	1.85 m	2.60 dd	2.26 m	2.38 m	3.10 m
5	1.87 m	1.55 m	0.50 d	1.65 m ^a	1.00 d ^a	3.96 m ^b	3.50 s ^c
5'	1.42 m	2.05 m	3.00 m ^a	0.70 d	1.80 m	2.53 m	2.65 m
6	4.62 m	1.64 s ^a	4.66 dd	4.41 m ^a	4.45 m	5.07 dd	5.08 dd
7	4.62 m	4.26 m	4.43 ddd	4.63 m	4.45 m	5.02 dd	4.50 dd
8	1.87 m	2.44 m	1.30 m	1.75 m	1.00 d ^a	1.35 d ^a	0.78 d ^a
8'	1.42 m	2.68 m	1.30 m	2.25 m	1.80 m	2.41 m	1.62 m
9	2.42 m	1.36 m	3.00 m	1.50 m	2.26 m	2.38 m	2.35 m
9'	2.06 m	1.60 m	3.00 m	2.10 m	2.26 m	2.38 m	2.35 m

^a Methylgruppe. ^b Hydroxymethylgruppe, OH 1.82 t. ^c Carboethoxygruppe.

finden, die, sieht man von den Wechselwirkungen mit H3, H1 und H6, H7 ab, angenähert ein ABCD-Spinsystem bilden.

Komplex **2E**, der durch [4 + 5]-Cycloaddition von *E,E*-2,4-Hexadien (**E**) an **1** entsteht, besitzt ebenfalls C_s -Symmetrie. Durch die Methylsubstituenten in 5- und 8-Stellung wird das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beträchtlich vereinfacht. Die chemischen Verschiebungen und Aufspaltungsmuster der Signale von H1–H3 und H6, H7 decken sich weitgehend mit denen von **2A**. Die Methylgruppen ergeben ein Dublett

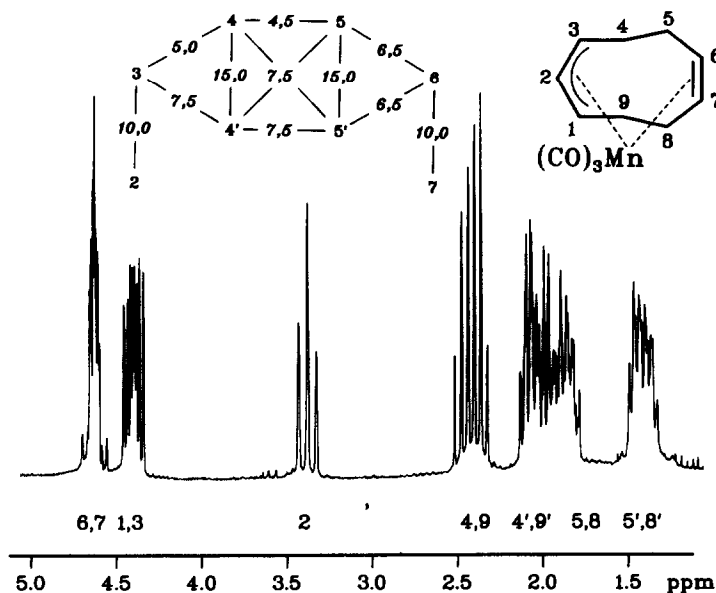


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Tricarbonyl- $\eta^3:2$ -2,6-cyclonadien-1-yl-mangan (**2A**) in C_6D_6 bei 293 K, Kopplungskonstanten-Diagramm.

bei $\delta = 1.05$ ppm. Sie stehen in Spin-Spin-Wechselwirkung mit $H5'$, $H8'$, denen das Multipllett bei $\delta = 1.97$ ppm entspricht. Die Signale der Methylenprotonen $H4$, $H4'$, $H9$, $H9'$ sind nicht separiert und ergeben ein Multipllett bei $\delta = 2.21$ ppm.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der [4 + 5]-Cycloaddukte von 2-Methyl-1,3-butadien (**B**), Z-1,3-Pentadien (**C**), E-1,3-Pentadien (**D**), 2,4-Hexadien-1-ol (**F**) und 2,4-Hexadiensäuremethylester (**G**) an **1**, **2B–2D**, **2F**, **2G** unterscheiden sich von denen der Komplexe **2A**, **2E** durch eine größere Anzahl von Signalen, was ihre Asymmetrie widerspiegelt. Die chemischen Verschiebungen und Aufspaltungsmuster der Signale korrespondierender Protonen gleichen weitgehend denen von **2A**, **2E**.

In **2B** ergibt die 6-Methylgruppe ein Singulett bei $\delta = 1.64$ ppm, $H7$ ein Doppeldublett bei $\delta = 4.26$ ppm. Letzteres fällt praktisch mit dem Multipllett von $H3$, $\delta = 4.30$ ppm zusammen. $H1$ liefert ein Multipllett bei $\delta = 4.75$, $H2$ ein Tripllett bei $\delta = 3.40$ ppm. Die vier Methylengruppen ergeben zwischen $\delta = 1.3$ bis 2.7 ppm sechs Multiplletts mit den relativen Intensitäten 1 : 1 : 2 : 1 : 2 : 1.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der stereoisomeren Komplexe **2C**, **2D** besitzen vergleichbare Erscheinungsbilder. Das Dublett der 5'-Methylgruppe in **2C** erscheint bei $\delta = 0.50$ ppm, das der 5-Methylgruppe in **2D** ist demgegenüber mit $\delta = 0.70$ ppm nur geringfügig zu tieferem Feld verschoben.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2F** gleicht weitgehend denen von **2D** und **2E**. Für die diastereotopen Methylenprotonen der 5-Hydroxymethylgruppe wird bei $\delta = 3.96$ ppm ein Multipllett, für die Hydroxyfunktion ein Tripllett bei $\delta = 1.82$ ppm erhalten.

Die elf $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **2G**, dem [4 + 5]-Cycloaddukt von 2,4-Hexadiensäuremethylester an **1**, mit den relativen Intensitäten 1 : 2 : 1 : 3 : 1 : 1 : 1 : 2 : 1 : 1 : 3, sind gut separiert. Bei tiefstem Feld findet man drei Signale, die $H6$, $H7$ und $H1$, $H3$ entsprechen. $H2$ ergibt ein Tripllett bei $\delta = 3.31$ ppm. Im Aliphatenbereich repräsentieren fünf Multiplletts die Methylen-Protonen $H4$, $H4'$, $H5'$, $H8'$, $H9$, $H9'$ und ein Dublett die 8-Methyl-Gruppe. Lediglich die Signale von $H9$, $H9'$ fallen zusammen. Der 5-Carbomethoxy-Funktion entspricht ein scharfes Singulett bei $\delta = 3.50$ ppm.

Als Nebenprodukt der Reaktion von **1** mit 1,3-Butadien (**A**) entsteht Komplex **3A**, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Benzol- d_6 aus zehn Signalen einfacher Intensität bei $\delta = 6.32$ m, 6.00 dd, 5.50 m, 5.13 dd, 5.06 dd, 3.95 dd, 3.08 dq, 2.88 m, 2.60 m, 2.38 m ppm und einem Dublett dreifacher Intensität bei $\delta = 1.00$ d besteht. Die fünf Resonanzen im olefinischen Bereich bei $\delta = 5.50$ (14.0, 7.0, 7.0 Hz), 6.00 (14.0, 6.0 Hz), 6.32 (17.0, 10.0, 6.0 Hz), 5.13 (17.0, Hz), 5.06 ppm (10.0 Hz) entsprechen einem 1,3-Butadien-1-yl-Rest. Da die vicinale Kopplungskonstante von 14.0 im typischen Bereich von *trans*-Kopplungen liegt [13], wird für diesen Rest Z-Konfiguration angenommen. Die chemischen Verschiebungen schließen eine Wechselwirkung der beiden CC-Doppelbindungen mit dem Metall aus. Ein Doppeldublett bei $\delta = 3.95$ ppm (12.0, 7.0 Hz), ein Doppelquartett bei $\delta = 3.08$ ppm (7.0, 6.5 Hz) und ein Multipllett bei $\delta = 2.88$ ppm (12.0, 5.0, 3.0 Hz) entsprechen einer E,Z-disubstituierten Enyl-Einheit. Daran sind in Z-Stellung eine Methylgruppe und in E-Position eine Methylengruppe gebunden. Letztere verknüpft die Enyl- mit der 1,3-Butadien-1-yl-Gruppe. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten sprechen somit für einen Z,E,Z-3,6,8-Nonaatrien-2-yl-Liganden in **3A**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Hauptproduktes der Photoreaktion von **1** mit 1,3-Cyclohexadien (**H**), **3H**, enthält in Benzol- d_6 elf meist linienreiche Signale bei $\delta = 5.69$ m, 5.59 m, 4.03 dt, 2.28 ddd, 2.11 m, 2.03 m, 2.00 ddd, 1.51 m, 1.40 m, 1.21

m, 1.03 ddd ppm einfacher und zwei Multipletts doppelter Intensität bei $\delta = 5.86$ m, 1.78 m ppm. Wegen der komplizierten Spin-Spin-Wechselwirkungen und Überlagerung der Signale konnte das Spektrum nur partiell analysiert werden. Die drei Multipletts bei tiefstem Feld werden unter Berücksichtigung ihrer Aufspaltung den olefinischen Protonen eines 2,4-Cyclohexadien-1-yl-Restes zugeordnet. Ein Multiplett bei $\delta = 2.28$, zwei Doppel-Doppel-Dubletts bei $\delta = 2.00$ (7.0, 2.0, 0.8 Hz) und 1.03 ppm (11.7, 2.5, 0.8 Hz) sowie ein Doppeltriplett bei $\delta = 4.03$ ppm (11.7, 11.5, 7.0 Hz) sind charakteristisch für eine *E*-monosubstituierte Enyl-Einheit. Die übrigen Multipletts gehören sieben aliphatischen Methylen- bzw. Methin-Protonen an und bilden ein zusammenhängendes Spinsystem, welches die vier olefinischen 2,4-Cyclohexadien-1-yl-Protonen mit der Enyl-Einheit verknüpft. Bei dem aus H und 2,4-Pentadien-1-yl gebildeten Liganden handelt es sich somit um *E*-5-(4-Penten-1,3-diyl)-1,3-cyclohexadien, das über C3-C5 der Seitenkette an ein $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Komplexfragment koordiniert ist.

Die beiden Dicarboxyl-Komplexe **4H**, **4H'**, die neben **3H** bei der Umsetzung von **1** mit **H** entstehen, unterscheiden sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch deutlich voneinander. Komplex **4H** ergibt in Benzol- d_6 dreizehn einzelne, meist einfach strukturierte $^1\text{H-NMR}$ -Signale, von denen zwölf einfache und eines dreifache Intensität besitzt. Sechs Signale bei $\delta = 1.40$ d (5.5 Hz), 2.35 dq (10.0, 5.5 Hz), 4.62 t (10.0, 10.0 Hz), 4.40 dt (10.0, 8.0, 3.0 Hz), 1.49 dd (12.0, 3.0 Hz), 2.11 ddd (12.0, 7.0, 4.5 Hz), gehören einem 3-Penten-1,2-diyl-Rest an. Die vicinalen Kopplungskonsten innerhalb des disubstituierten Enylsystems liegen mit 10.0 Hz zwischen den typischen *cis*- und *trans*-Kopplungskonsten von Enylsystemen [14–17]. An $\eta^{3:2:2}$ -1-(3-Buten-1,2-diyl)-1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien-dicarboxylmangan [1], ein Komplex mit vergleichbarem Kohlenwasserstoff-Liganden, wurden Werte von 8.0 und 12.0 Hz gefunden. Probeweise wird dem 3-Penten-1,2-diyl-Rest eine *Z,Z*-Konfiguration zugeschrieben. Sieben Signale bei $\delta = 1.91$ ddd (7.0, 6.5, 4.5), 4.16 dd (7.0, 6.5 Hz), 4.55 dd (6.5, 5.0 Hz), 5.32 (6.0, 5.0 Hz), 1.80 dd (6.0, 4.5), 0.60 dd (12.5, 4.5 Hz), 1.15 dd (12.5, 6.5 Hz) entsprechen einem koordinierten 2,4-Cyclohexadien-1-yl-Rest. Daraus folgt, daß in **4H** ein $\eta^{3:4}$ -5-(*Z,Z*-3-Penten-1,3-diyl)-1,3-cyclohexadien an eine $\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Gruppe koordiniert ist.

Komplex **4H'** ergibt in Benzol- d_6 ebenfalls dreizehn gut separierte Signale einfacher Struktur, wovon zwölf einfache und ein Dublett dreifache Intensität besitzen. Zwei durch Fernkopplung verbreiterte Dubletts bei $\delta = 2.28$ (7.3 Hz), 0.91 ppm (8.0 Hz), zwei Doppel-Dubletts bei $\delta = 4.59$ (7.3, 5.2 Hz), 3.89 ppm (8.0, 5.2 Hz), ein Triplet bei $\delta = 4.96$ (5.2 Hz) und ein durch zahlreiche kleine Kopplungen verbreitetes Singulett bei 2.32 ppm gehören einem η^5 -koordinierten 3,5-Cyclohexadien-1,2-diyl-Rest an. Vier Multipletts bei $\delta = 3.68$, 1.61, 1.57, 0.46 ppm sind einer aliphatischen Ethylen-Gruppe, das Methylublett bei $\delta = 1.90$ ppm (6.0 Hz), das Doppelquartett bei $\delta = 3.74$ ppm (11.0, 6.0 Hz) und das Doppeltriplett bei $\delta = 4.45$ ppm (11.0, 11.0, 4.5 Hz) einem *Z*-1-Propen-1-yl-Rest zuzuordnen. Letzterer ist über die aliphatische Ethylen-Gruppe mit dem 3,5-Cyclohexadien-1,2-diyl-Rest verbunden. Damit ist für **4H'** ein $\eta^{5:2}$ -*Z*-6-(3-Penten-1-yl)-2,4-cyclohexadien-1-yl-Ligand zwingend bewiesen.

Diskussion

Tricarboxyl(η^5 -2,4-pentadienyl)mangan (**1**) reagiert photochemisch mit den konjugierten Dienen **A–G** formal in einer [4 + 5]-Cycloaddition zu

Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl)mangan-Komplexen **2A–2G**. Die Konstitution der Produkte folgt unzweideutig aus den $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren. Sie wird zusätzlich durch die röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur von Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -1,3,5,5,7-pentamethyl-2,6-cyclononadien-1-yl)mangan, welches aus Tricarbonyl(η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl)mangan und 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien entsteht, abgesichert [1,4].

Die [4 + 5]-Cyloaddition verläuft mit ziemlicher Sicherheit dissoziativ. Als Primärschritt ist die photochemische Abspaltung von CO aus **1** anzunehmen. In die Koordinationslücke des 16-Elektronen Komplexes **5** wird das im Überschuß vorhandene Dien als 2-Elektronen-Donor über eine Doppelbindung koordiniert. Die freie Doppelbindung in **6A** wird nach der CC-Verknüpfung von η^5 -Dienyl- und η^2 -Dien- zu dem $\eta^{4:3}$ -Z, Z-2,6,8-Nonatrienyl-Ligand in **7A** als Teil des Enyl-Systems ebenfalls an Mangan koordiniert.

Ein guter Hinweis für die Richtigkeit dieser Vorstellung ist die Bildung des Nebenproduktes **3A** bei der Umsetzung von **1** mit **A**. In diesem Komplex ist ein η^3 -Z, E, Z-3,6,8-Nonatrien-2-yl-Ligand an ein $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Fragment koordiniert. Die Entstehung dieses Nebenproduktes ist vermutlich auf die verhältnismäßig lange Lebensdauer der Zwischenverbindung **7A** zurückzuführen. Zwar wird bevorzugt die zweite CC-Bindung geknüpft und das 16-Elektronen-Intermediat **8A** gebildet, welches mit CO zum Endprodukt **2A** abreagiert. Als Konkurrenzreaktion ist jedoch an **7A** eine stufenweise Substitution der koordinierten Dien-Einheit durch zwei Moleküle CO wahrscheinlich (**9A**). Daß eine solche Reaktion an $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^{3:2:2}\text{-trienyl})]$ -Komplexen leicht abläuft, wurde für $\eta^{3:2:2}$ -1-(3-Buten-1,2-diy)l-1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien-dicarbonyl-mangan [1], dessen Molekülstruktur röntgenographisch abgesichert ist, und an **4H** nachgewiesen.

Durch eine 1,4-H-Verschiebung wird schließlich der η^3 -Z, Z-2,6,8-Nonatrienyl- in den η^3 -Z, E, Z-3,6,8-Nonatrien-2-yl-Liganden von **3A** umgewandelt.

Bei Verwendung der Diene **B–G** ist die zweite CC-Verknüpfung zu den Neuringen so bevorzugt, daß die Nebenreaktion zu **3A** entsprechenden Verbindungen nicht nachweisbar ist.

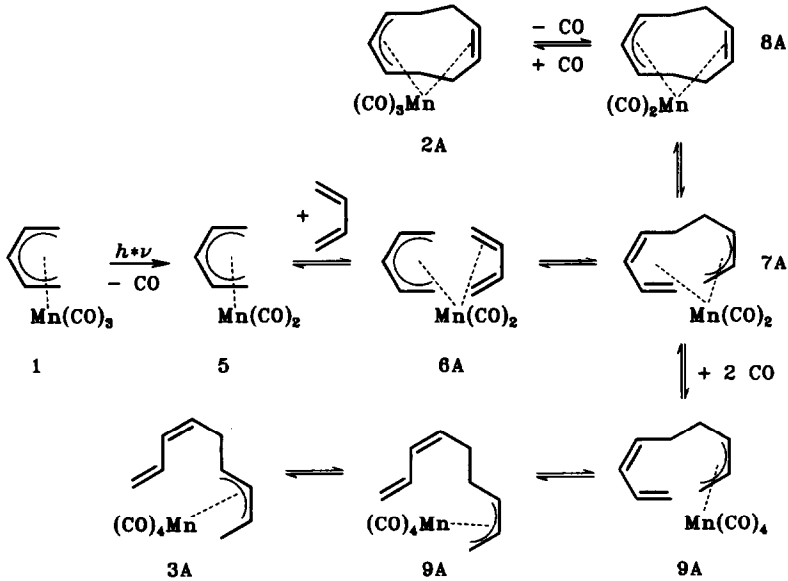
Interessant ist, daß mit den Pentadienen **C** und **D** Cycloadditionsprodukte entstehen, die in 5- bzw. 5'-Position eine Methylgruppe tragen. Hieraus ist zu ersehen, daß die [4 + 5]-Cycloaddition unter Erhalt der Stereochemie der Dien-Substituenten erfolgt.

Methylsubstituenten in 1E- oder 4E-Position am Dien stören die Cycloaddition nicht, obwohl generell Olefine mit zunehmender Substitution schlechtere Ligand-Eigenschaften aufweisen [18,19]. Trotzdem wurden die höchsten Ausbeuten an Cycloaddukten gerade mit den Dienen **E**, **F** und **G** erhalten.

Das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber 1,3-Cyclohexadien (**H**) weicht grundlegend von dem der offenkettigen Diene ab. Aus den Komponenten entsteht nicht der zu erwartende $\eta^{3:2}$ -Bicyclo[5.2.2]undeca-4,8-dien-3-yl-Komplex. Vielmehr werden drei Komplexe isoliert, an denen Liganden koordiniert sind, die durch lediglich eine CC-Verknüpfung aus dem Pentadienyl und dem Cyclohexadien resultieren.

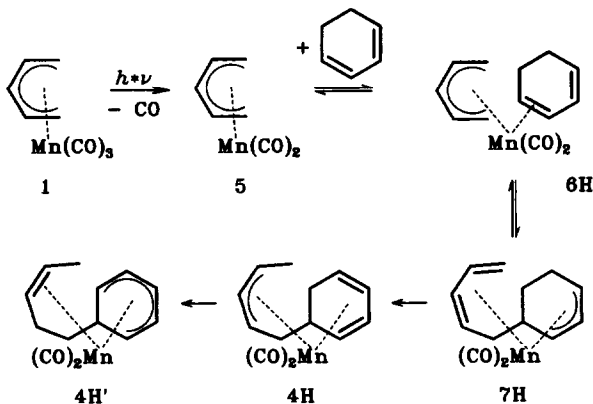
Es handelt sich um die beiden isomeren Dicarbonyl-Komplexe **4H** und **4H'** und den Tetracarbonyl-Komplex **3H**. Beide Dicarbonyl-Komplexe addieren unter milden Bedingungen CO und ergeben **3H**.

Wieder ist die Entstehung der isolierten Produkte über den 16-Elektronen-Komplex **5** zu erklären, der **H** als 2-Elektronen-Donor koordiniert. Durch die



CC-Verknüpfung von Dienyl- und 1,3-Cyclohexadien-Ligand entsteht Dicarboxyl- $\eta^{3:4}$ -Z-4-(2,4-pentadien-1-yl)-2-cyclohexen-1-yl-mangan (**7H**). Die zweite CC-Bindung wird möglicherweise wegen ungünstiger räumlicher Gegebenheiten nicht ausgebildet. Durch eine formale 1,8-H Verschiebung aus dem Ring in die Seitenkette entsteht Dicarboxyl- $\eta^{3:4}$ -Z,Z-5-(3-penten-1,2-diyl)-1,3-cyclohexadien-mangan (**4H**). Dieses wird durch eine 1,4-H Verschiebung in Dicarboxyl- $\eta^{2:5}$ -Z-6-(3-pentenyl)-2,4-cyclohexadien-1-yl-mangan (**4H'**) übergeführt. Es ist auffällig, daß in beiden Komplexen Protonen bevorzugt vom Sechsering in die Seitenkette wandern.

Das Tetracarboxyl **3H** entsteht sowohl bei der Umsetzung von **1** und **H** als auch aus **4H** durch Substitution des koordinierten Dien-Teils durch zwei Moleküle CO unter milden Bedingungen. Damit ist eine 1,4-H-Verschiebung innerhalb der



Seitenkette verbunden. Gleichermaßen ergibt **4H'** mit CO **3H**. Innerhalb des Kohlenwasserstoff-Liganden sind hierbei 1,4-H-Verschiebungen von der Seitenkette in den Ring und innerhalb der Seitenkette sowie eine *EZ*-Isomerisierung erforderlich.

Experimenteller Teil

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

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

Die säulenchromatographische Aufarbeitung der Reaktionslösungen erfolgte an neutralem Aluminiumoxid (Macherey-Nagel GmbH & Co. KG), das durch Zusatz von 5% Wasser deaktiviert wurde. Für die Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie wurde der Liquid Chromatograph SP8000 (Spectra-Physics, Darmstadt) mit dem Differential Refraktometer R 403 (Waters/Königstein) verwendet. Ferner wurde ein modular aufgebautes Gerät, bestehend aus drei Pumpen Model 303, einem Dynamic Mixer Model 811, einem Manometric Modul Model 803C und einem UV Detector Model 116 der Firmen Abimed/Gilson (Düsseldorf/Langenfeld) eingesetzt. Dieses Gerät ist über ein Contact Modem mit einem IBM PC AT verbunden und wird mit Hilfe der Gilson 714 HPLC System Controller Software betrieben. Für Vorversuche wurden semipräparative HPLC-Säulen (Knauer/Berlin bzw. Abimed/Düsseldorf) gefüllt mit Kieselgel LiChrosorb Si 100 der Korngröße 7 μ verwendet. Im präparativen Maßstab erfolgte die Auftrennung der Reaktionsprodukte mit einer Säule ($l = 250$ mm, $d = 50$ mm) (Merck/Darmstadt) an Kieselgel LiChrosorb Si 60, Korngröße 10 μ .

Die IR-Spektren wurden an einem Gitterspektrometer (Perkin-Elmer, Modell 297) in *n*-Hexanlösung in CaF₂-Küvetten der Schichtdicke 0.2 mm (Meßbereich: 2200–1600 cm⁻¹) aufgenommen. Für die Elementaranalysen wurde ein Microanalyser 240 (Perkin-Elmer) eingesetzt. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit den Puls-FT-NMR-Spektrometern WP 200 bzw. AM 400 (Bruker, Karlsruhe) bei 200 MHz bzw. 400 MHz aufgenommen. Als Lösungsmittel fanden Dichlormethan-*d*₂ und Benzol-*d*₆ Verwendung.

Die Ausgangsverbindung Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-mangan (**1**) [20] wurde nach Literaturvorschrift dargestellt. Alle anderen Reagenzien waren handelsübliche Präparate.

1. Photoreaktion von $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_5H_7)]$ (**1**) mit 1,3-Butadien (**A**)

300 mg (1,46 mmol) $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_5H_7)]$ (**1**) und ca. 5 ml 1,3-Butadien (**A**) werden in *n*-Hexan bei 235 K mit UV-Licht bestrahlt. Während der Reaktion bilden sich größere Mengen an braunen, flockigen Zersetzungsprodukten, ferner ändert sich die Farbe der Mischung von blaß gelb nach orange. Nach 60 min ist **1** weitgehend verbraucht. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur HPL-chromatographisch mit *n*-Hexan in zwei Fraktionen zerlegt.

Fraktion 1: Tetracarbonyl- η^3 -Z, E, Z-3,6,8-nonatrien-2-yl-mangan (**3A**), gelbes Öl. Ausbeute 60 mg (14% bez. auf **1**). $C_{13}H_{13}MnO_4$ (288.18) ber.: C, 54.18; H, 4.55%. IR: 2069(s), 1990(s), 1977(vs), 1964(vs).

Fraktion 2: Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**2A**), gelbe Kristalle. Ausbeute: 90 mg (24% bez. auf **1**). Gef. C, 55.3; H, 4.99. $C_{12}H_{13}MnO_3$ (260.17) ber.: C, 55.40; H, 5.04%. IR: 2004(s), 1938(sh), 1936(vs).

2. Photoreaktion von $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_5H_7)]$ (**1**) mit 2-Methyl-1,3-butadien (**B**)

300 mg (1.46 mmol) $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_5H_7)]$ (**1**) und 1 ml (10 mmol) 2-Methyl-1,3-butadien (**B**) werden in n-Hexan bei 233 K 25 min mit UV-Licht bestrahlt. Die HPL-chromatographische Aufarbeitung bei 293 K liefert zwei Fraktionen.

Fraktion 1: Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-mangan (**1**).

Fraktion 2: Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -6-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**2B**), gelbe Kristalle. Ausbeute 80 mg (20% bez. auf **1**). Gef.: C, 57.0; H, 5.59. $C_{13}H_{15}MnO_3$ (274.20) ber.: C, 56.95; H, 5.51%. IR: 2004(s), 1938(sh), 1936(vs).

3. Photoreaktion von $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_5H_7)]$ (**1**) mit Z-1,3-Pentadien (**C**)

900 mg (4.37 mmol) $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_5H_7)]$ (**1**), 2 ml (20 mmol) Z-1,3-Pentadien (**C**) sowie 4 ml Benzol werden in 250 ml n-Hexan gelöst und 100 min bei 233 K bestrahlt. Aus der Reaktionslösung werden nach HPL-Chromatographie bei 293 K gelbe Kristalle von Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -endo-5-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**2C**) erhalten. Ausbeute 150 mg (13% bez. auf **1**). Gef.: C, 56.8; H, 5.57. $C_{13}H_{15}MnO_3$ (274.20) ber.: C, 56.95; H, 5.51%. IR: 2006(s), 1936(sh), 1934(vs).

4. Photoreaktion von $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_5H_7)]$ (**1**) mit E-1,3-Pentadien (**D**)

300 mg (1.46 mmol) $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_5H_7)]$ (**1**) und 1 ml (10 mmol) E-1,3-Pentadien (**D**) werden in 250 ml n-Hexan bei 235 K bestrahlt. Aus der Reaktionsmischung werden durch HPL-Chromatographie bei 293 K zwei Fraktionen isoliert.

Fraktion 1: Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-mangan (**1**).

Fraktion 2: Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -exo-5-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**2D**), gelbe Kristalle. Ausbeute 60 mg (15% bez. auf **1**). Gef.: C, 56.8; H, 5.52. $C_{13}H_{15}MnO_3$ (274.20) ber.: C, 56.95; H, 5.51%. IR: 2006(s), 1936(sh), 1934(vs).

5. Photoreaktion von $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_5H_7)]$ (**1**) mit E, E-2,4-Hexadien (**E**)

300 mg (1.46 mmol) $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_5H_7)]$ (**1**) und 1 ml (10 mmol) E, E-2,4-Hexadien (**E**) werden in n-Hexan bei 243 K 20 min mit UV-Licht bestrahlt. Nach Abtrennung von kleinen Mengen an Zersetzungsprodukten bleiben nach Entfernung des Lösungsmittels bei 293 K gelbe Kristalle an Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -5,8-dimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**2E**) zurück. Ausbeute: 270 mg (64% bez. auf **1**). Gef.: C, 58.4; H, 5.94. $C_{14}H_{17}MnO_3$ (288.23) ber.: C, 58.34; H, 5.95%. IR: 2008(s), 1936(sh), 1934(vs).

6. Photoreaktion von $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_5H_7)]$ (**1**) mit E, E-2,4-Hexadien-1-ol (**F**)

300 mg (1.46 mmol) $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_5H_7)]$ (**1**), 1 ml (8 mmol) E, E-2,4-Hexadien-1-ol (**F**) und 4 ml Benzol werden in n-Hexan bei 263 K mit UV-Licht bestrahlt. Nach 75 min wird die Reaktion abgebrochen, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit einem n-Hexan/Ether-Gemisch (3 : 1) an Al_2O_3 chromatographiert.

Fraktion 1: Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-mangan (**1**).

Fraktion 2: Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -5-hydroxymethyl-8-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**2F**), gelbe Blättchen. Ausbeute 330 mg (74% bez. auf **1**). Gef.: C, 54.6; H, 5.69. $C_{14}H_{17}MnO_4$ (304.23) ber.: C, 55.27; H, 5.63%. IR: 2000(s), 1927(sh), 1925(vs).

7. Photoreaktion von $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_5H_7)]$ (**1**) mit *E,E*-2,4-Hexadiensäuremethylester (**G**)

300 mg (1.46 mmol) $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_5H_7)]$ (**1**), 1 ml (8 mmol) *E,E*-2,4-Hexadiensäuremethylester (**G**) und 4 ml Benzol werden in n-Hexan bei 263 K mit UV-Licht bestrahlt. Nach 50 min ist die Reaktion beendet. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand an Al_2O_3 mit einem n-Hexan/Ether-Gemisch (3:1) chromatographiert.

Fraktion 1: Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-mangan (**1**).

Fraktion 2: Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -5-methoxycarbonyl-8-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**2G**), gelbe Blättchen. Ausbeute 330 mg (68% bez. auf **1**). Gef.: C, 54.4; H, 5.20. $C_{15}H_{17}MnO_5$ (332.24) ber. C, 54.23; H, 5.16%. IR: 2000(s), 1944(sh), 1939(vs).

8. Photoreaktion von $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_5H_7)]$ (**1**) mit 1,3-Cyclohexadien (**H**)

300 mg (1.46 mmol) $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_5H_7)]$ (**1**) und 1 ml (10 mmol) 1,3-Cyclohexadien (**H**) werden in 250 ml n-Hexan bei 233 K bestrahlt. Die HPL-chromatographische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches bei 293 K liefert vier Fraktionen.

Fraktion 1: Tetracarbonyl- η^3 -*E*-5-(4-penten-1,3-diyl)-1,3-cyclohexadien-mangan (**3H**), blaßgelbes Öl. Ausbeute 90 mg (20% bez. auf **1**). Gef.: C, 57.44; H, 4.73. $C_{15}H_{15}MnO_4$ (314.22) ber.: C, 57.34; H, 4.81%. IR: 2069(s), 1990(s), 1977(vs), 1964(vs).

Fraktion 2: Dicarbonyl- $\eta^{5:2}$ -*Z*-6-(3-penten-1-yl)-2,4-cyclohexadien-1-yl-mangan (**4H'**), intensiv gelbes Öl. Ausbeute 53 mg (14% bez. auf **1**). $C_{13}H_{15}MnO_2$ (258.20) ber.: C, 60.47; H, 5.86%. IR: 1974(s), 1917(s).

Fraktion 3: Dicarbonyl- $\eta^{4:3}$ -*Z*-5-(3-penten-1,2-diyl)-1,3-cyclohexadien-mangan (**4H**), intensiv gelbes Öl. Ausbeute: 21 mg (6% bez. auf **1**). $C_{13}H_{15}MnO_2$ (258.20) ber.: C, 60.47; H, 5.86%. IR: 1965(s), 1902(s).

Fraktion 4: Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-mangan (**1**).

9. Reaktion von Dicarbonyl- $\eta^{4:3}$ -*Z,Z*-5-(3-penten-1,2-diyl)-1,3-cyclohexadien-mangan (**4H**) mit Kohlenmonoxid

50 mg (0.19 mmol) Dicarbonyl- $\eta^{4:3}$ -*Z,Z*-5-(3-penten-1,2-diyl)-1,3-cyclohexadien-mangan (**4H**) werden in 20 ml n-Hexan gelöst. Durch die Lösung wird bei Raumtemperatur 5 min ein leichter Kohlenmonoxid-Strom geleitet. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und die Lösung mit einem Magnetrührer gerührt. Der Verlauf der Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt. Innerhalb von 10 h reagiert **4H** quantitativ zu Tetracarbonyl- η^3 -*E*-5-(4-penten-1,3-diyl)-1,3-cyclohexadien-mangan (**3H**) ab, das nach Abziehen des Lösemittels als blaßgelbes Öl zurückbleibt und 1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert wird.

10. *Reaktion von Dicarboxyl- $\eta^{5:2}$ -Z-6-(3-penten-1-yl)-2,4-cyclohexadien-1-yl-mangan (4H') mit Kohlenmonoxid*

50 mg (0.19 mmol) Dicarboxyl- $\eta^{5:2}$ -Z-6-(3-penten-1-yl)-2,4-cyclohexadien-1-yl-mangan (4H') werden in 20 ml n-Hexan gelöst und entsprechend 9. mit Kohlenmonoxid umgesetzt. Innerhalb von 10 h reagiert 4H quantitativ zu Tetracarboxyl-E-5-(4-penten-1,3-diyl)-1,3-cyclohexadien-mangan (3H) ab, das nach Abziehen des Lösemittels als blaßgelbes Öl zurückbleibt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert wird.

Dank

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

Literatur

- 1 C.G. Kreiter, K. Lehr, M. Leyendecker, W.S. Sheldrick und R. Exner, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2 M. Leyendecker und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 249 (1983) C31.
- 3 C.G. Kreiter und M. Leyendecker, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 225.
- 4 C.G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.*, 26 (1986) 297.
- 5 J. Coops, H. van Kamp, W.A. Lambregts, J. Visser und H. Dekker, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 79 (1960) 1226.
- 6 J.D. Dunitz und V. Prelog, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 896.
- 7 R.F. Bryan und J.D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, 43 (1960) 3.
- 8 E. Huber-Buser und J.D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, 43 (1960) 760.
- 9 R.A. Raphael, *Proc. Chem. Soc.*, (1962) 97.
- 10 J. Sicher, *Prog. Stereochem.*, 3 (1962) 202.
- 11 A.C. Cope, M.M. Martin und M.A. McKervey, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 20 (1966) 119.
- 12 E.L. Eliel, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1966.
- 13 L.M. Jackman und S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, International Series on Organic Chemistry, Vol. 10, 2. ed., Pergamon Press, Oxford, 1969, pp. 301–304.
- 14 M.L. Maddox, S.L. Stafford und H.D. Kaesz, *Adv. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 1.
- 15 I.R. Beattie, J.W. Emsley, J.C. Lindon und R.M. Sabine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1264.
- 16 B. Henc, P.W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, R. Benn, E.G. Hoffmann, R. Mynott, G. Schroth, K. Seevogel, J.C. Sekutowski und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 425.
- 17 C.G. Kreiter und W. Lipps, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 973.
- 18 H. Lehmkuhl, F. Danowski, R. Benn, R. Mynott und G. Schroth, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 2542.
- 19 C.G. Kreiter, M. Wenz und W. Michels, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1247.
- 20 D. Seyferth, E.W. Goldmann und J. Pornet, *J. Organomet. Chem.*, 208 (1981) 189.