

Journal of Organometallic Chemistry, 411 (1991) 225–232
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21760

Photochemische Reaktionen von Übergangsmetall-Organyl-Komplexen mit Olefinen

V *. Carbonyl- η^4 -dien- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl- mangan-Komplexe **

Cornelius G. Kreiter *, Klaus Lehr und Reiner Exner

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

(Eingegangen den 29. Januar 1991)

Abstract

Tricarbonyl(η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl)manganese (**1**) reacts with Z-1,3-pentadiene (**A**) and with 1,3-cyclohexadiene (**B**) upon UV irradiation not to the expected [4 + 5]-cycloadducts, but by simple CO substitution to carbonyl(η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl)(η^4 -Z-1,3-pentadiene)manganese (**2A**) and carbonyl(η^4 -1,3-cyclohexadiene)(η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl)manganese (**2B**). The thermolabile, dark red complexes were characterized by IR and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy. The crystal and molecular structure of **2B** was determined by X-ray structure analysis. In **2B** the coordinated carbon atoms of the two hydrocarbon ligands form planes with a dihedral angle of 10.6° .

Zusammenfassung

Tricarbonyl(η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl)mangan (**1**) reagiert mit Z-1,3-Pentadien (**A**) und mit 1,3-Cyclohexadien (**B**) bei UV-Bestrahlung nicht zu den erwarteten [4 + 5]-Cycloaddukten, sondern durch einfache CO-Substitution zu Carbonyl(η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl)(η^4 -Z-1,3-pentadien)mangan (**2A**) and Carbonyl(η^4 -1,3-cyclohexadien)(η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl)mangan (**2B**). Die thermolabilen, dunkelroten Komplexe wurden IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert. Die Kristall- und Molekül-Struktur von **2B** wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestimmt. In **2B** bilden die koordinierten C-Atome der beiden Kohlenwasserstoff-Liganden Ebenen, die einen Diederwinkel von 10.6° einschließen.

Einleitung

Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-mangan und Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl-mangan reagieren mit einfachen konjugierten Dienen bei UV-Bestrahlung

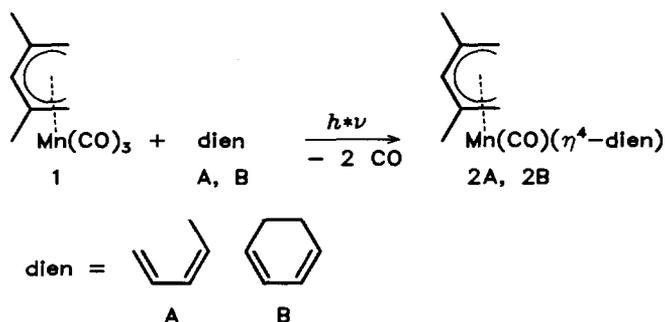
* IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Prof. Dr. P. Binger zum 60. Geburtstag gewidmet.

meist in einer [4 + 5]-Cycloaddition zu Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan-Komplexen [1–6]. Mitunter steuern die Substituenten am Dienyl-Liganden und am Dien den Reaktionsablauf in eine andere Richtung. So bilden bestimmte Diene mit Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl-mangan keine [4 + 5]-Cycloaddukte, sondern substituieren lediglich zwei Carbonyl-Liganden. Im folgenden soll über die Entstehung und die Eigenschaften solcher Substitutionsprodukte berichtet werden.

Präparative Ergebnisse

[Mn(CO)₃(η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl)] (**1**) reagiert bei UV-Bestrahlung mit Z-1,3-Pentadien (**A**) und 1,3-Cyclohexadien (**B**) in n-Hexan unter Abspaltung zweier CO-Liganden zu den Monocarbonylkomplexen **2A** und **2B**. Der Fortgang der Reaktionen wird IR-spektroskopisch anhand der $\nu(\text{CO})$ Banden von **1** und der Produkte kontrolliert. Nach vollständigem Verbrauch der Ausgangsverbindung bzw. sobald eine Verringerung der Produktkonzentrationen zu erkennen ist, wird die Bestrahlung abgebrochen. Durch chromatographische Aufarbeitung der Reaktionsmischungen an Al₂O₃ bei 243 K können nach Umkristallisieren aus n-Pentan die in Lösung instabilen Monocarbonyle **2A**, **2B** in Form dunkelroter Nadeln isoliert werden.



¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren von **2A** und **2B** wurden bei 293 K in Toluol-*d*₇ bzw. Benzol-*d*₆ aufgenommen, die chemischen Verschiebungen sind im experimentellen Teil aufgelistet. Für **2A** werden dreizehn Signale mit den relativen Intensitäten 1:1:1:1:1:1:3:3:1:3:1:1:1 erhalten, von denen sechs aufgrund ihrer Intensitäten, Aufspaltungen und chemischen Verschiebungen dem η^4 -Z-1,3-Pentadien-Liganden zuzuordnen sind. Aus den Kopplungskonstanten ³*J*(H1*E*–H2) = 6.5 Hz, ³*J*(H1*Z*–H2) = 8.0 Hz und ³*J*(H3–H4*E*) = 6.5 Hz ist die unveränderte Z-Konfiguration des Diens zu folgern. Die restlichen sieben, mehr oder weniger durch kleine Kopplungen verbreiterten Singulets, entsprechen dem η^5 -2,4-Dimethyl-2,4-pentadienyl-Liganden. Charakteristisch sind die Signale des zentralen Methinprotons H3 und der 2,4-ständigen Methylgruppen bei $\delta = 5.00$, 1.50 und 1.55 ppm. Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen äquivalenter Proto-

nenpaare des η^5 -2,4-Dimethyl-2,4-pentadienyl-Liganden spiegeln die Chiralität von **2A**, durch den unsymmetrisch substituierten η^4 -Dien-Liganden induziert, wider. Bei Absenkung der Meßtemperatur kommt es zu einer von Probe zu Probe unterschiedlichen Verbreiterung aller Signale, die jedoch nicht auf gehinderte Ligandbewegungen, sondern auf geringe paramagnetische Verunreinigungen in den Proben zurückzuführen ist. Besonders deutlich sind diese Verbreiterungen, wenn Methylenchlorid- d_2 als Lösemittel benutzt wird.

Für **2B** werden acht Signale mit den relativen Intensitäten 1:2:2:1:2:6:1:2 erhalten, von denen je vier vom η^5 -1,3-Cyclohexadien- und vom η^5 -2,4-Dimethyl-2,4-pentadienyl-Ligand herrühren, was die C_s -Symmetrie des Komplexes unterstreicht. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten des 1,3-Cyclohexadiens, dessen Protonen ein AA'MM'XX'YY'-Spinsystem bilden, können aufgrund unzureichender Auflösung nicht sicher ermittelt werden. Der η^5 -2,4-Dimethyl-2,4-pentadienyl-Ligand liefert vier geringfügig verbreiterte Singulett.

Kristall- und Molekülstruktur von $[\text{Mn}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_{11})(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**2B**)

$[\text{Mn}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_{11})(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**2B**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellkonstanten $a = 850.2(2)$ pm, $b = 733.6(1)$ pm, $c = 1967.0(3)$ pm und $\beta = 96.30(3)^\circ$. Die Ortskoordinaten sind in Tab. 1, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in Tab. 2 aufgelistet. Eine Projektion des Komplexes ist in Fig. 1 dargestellt.

Das Molekül ist quasi trigonal planar und besitzt in guter Näherung C_s -Symmetrie. Die Atome C(1)–C(5) des η^5 -2,4-Dimethyl-2,4-pentadienyl-Liganden liegen in einer Ebene mit einer gewichteten Standardabweichung (gSa) von 4.8 pm. Ihr mittlerer Mn(1)–C-Bindungsabstand beträgt 212.5 pm, der Abstand des Mangans zum Schwerpunkt von C(1)–C(5), M5, 154.5 pm, der Abstand des Mangans zur

Tabelle 1

Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoff-Atome von Carbonyl- η^4 -1,3-cyclohexadien- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl-mangan (**2B**)

Atom	x	y	z	B_{eq}
Mn(1)	0.1837(1)	0.1450(1)	0.1358(1)	28(1)
O(12)	0.3541(4)	−0.0644(4)	0.0402(2)	77(2)
C(1)	0.2952(4)	−0.0633(5)	0.1997(2)	41(2)
C(2)	0.2066(4)	0.0526(4)	0.2380(2)	35(2)
C(3)	0.0453(4)	0.0919(4)	0.2176(2)	35(2)
C(4)	−0.0424(3)	0.0498(4)	0.1538(2)	36(2)
C(5)	0.0161(4)	−0.0650(5)	0.1053(2)	42(2)
C(6)	0.3771(4)	0.3377(5)	0.1398(2)	41(2)
C(7)	0.2437(4)	0.4101(4)	0.1651(2)	40(2)
C(8)	0.1034(4)	0.4114(4)	0.1188(2)	40(2)
C(9)	0.1177(4)	0.3394(4)	0.0540(2)	39(2)
C(10)	0.2610(4)	0.3849(5)	0.0180(2)	48(2)
C(11)	0.4116(4)	0.3870(5)	0.0676(2)	49(2)
C(12)	0.2878(4)	0.0212(5)	0.0764(2)	43(2)
C(21)	0.2869(4)	0.1484(5)	0.3005(2)	46(2)
C(41)	−0.1993(4)	0.1437(6)	0.1358(2)	50(2)

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von Carbonyl- η^4 -1,3-cyclohexadien- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl-mangan (**2B**)

Bindungslängen (pm)			
Mn(1)–C(1)	213.4(3)	C(1)–C(2)	140.9(4)
Mn(1)–C(2)	211.0(3)	C(2)–C(3)	141.5(4)
Mn(1)–C(3)	213.1(3)	C(3)–C(4)	142.3(4)
Mn(1)–C(4)	211.1(3)	C(4)–C(5)	140.3(4)
Mn(1)–C(5)	213.9(3)	C(2)–C(21)	151.2(4)
Mn(1)–M5	154.5	C(4)–C(41)	150.8(4)
Mn(1)–C(6)	216.4(3)	C(6)–C(7)	139.3(5)
Mn(1)–C(7)	207.6(3)	C(7)–C(8)	142.0(5)
Mn(1)–C(8)	208.5(3)	C(8)–C(9)	139.8(5)
Mn(1)–C(9)	217.7(3)	C(9)–C(10)	151.1(4)
Mn(1)–M4	173.5	C(10)–C(11)	152.2(5)
Mn(1)–C(12)	178.8(4)	C(11)–C(6)	152.4(5)
O(12)–C(12)	114.4(4)		
Bindungswinkel (°)			
C(1)–C(2)–C(3)	122.0(3)	C(8)–C(9)–C(10)	119.9(3)
C(2)–C(3)–C(4)	127.1(3)	C(9)–C(10)–C(11)	111.6(3)
C(3)–C(4)–C(5)	122.6(3)	C(10)–C(11)–C(6)	111.1(3)
C(1)–C(2)–C(21)	119.7(3)	C(11)–C(6)–C(7)	119.4(3)
C(3)–C(2)–C(21)	118.2(3)	Mn(1)–C(12)–O(12)	177.1(3)
C(3)–C(4)–C(41)	118.2(3)	M4–Mn(1)–M5	142.6
C(5)–C(4)–C(41)	119.0(3)	M4–Mn(1)–C(12)	106.7
C(6)–C(7)–C(8)	115.6(3)	M5–Mn(1)–C(12)	110.7
C(7)–C(8)–C(9)	115.6(3)		

M4: Schwerpunkt von C(6)–C(9); M5: Schwerpunkt von C(1)–C(5).

Ligandenebene ist mit 148.8 pm noch geringer. Die beiden Methylgruppen sind mit 8.8° bzw. 9.0° aus dieser Ebene zum Mn(1) hin abgewinkelt.

Sowohl die vier koordinierten C-Atome des η^4 -1,3-Cyclohexadien-Liganden

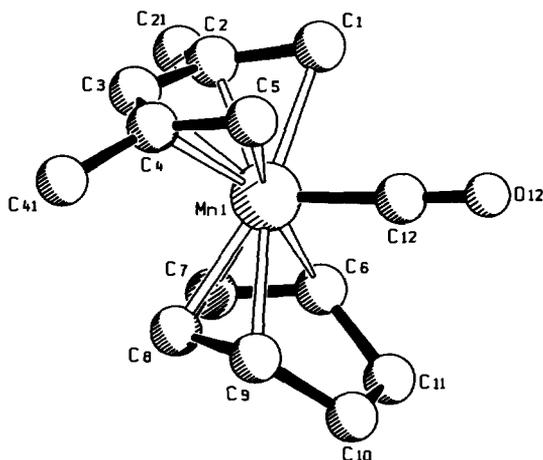


Fig. 1. Projektion der Molekülstruktur von Carbonyl- η^4 -cyclohexadien- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl-mangan (**2B**).

C(6)–C(9) (gSa 0.1 pm) als auch C(6), C(9)–C(11) (gSa 1.3 pm) spannen Ebenen auf, deren Diederwinkel 39.1° beträgt. Die Mn(1)–C-Abstände des Dien-Liganden sind unterschiedlich lang. C(7), C(8) sind im Mittel 208.1 pm, C(6), C(9) 217.1 pm von Mn(1) entfernt. Der Mn(1)–M4-Abstand beträgt 173.5 pm, die Ebene von C(6)–C(9) ist 170.3 pm von Mn(1) entfernt.

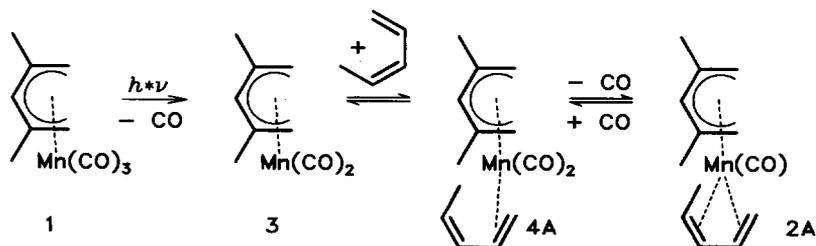
η^5 -Pentadienyl- und η^4 -Dien-Ligand stehen in *o*-Konformation [2] zum CO-Liganden. Ihr Diederwinkel beträgt lediglich 10.6° , d. h. die Ligandebenen sind nur wenig aus einer parallelen Anordnung ausgelenkt. Die durch C(12)–Mn(1) definierte Gerade schneidet die Dienyl-Ebene mit einem Winkel von 5.0° , die Dien-Ebene mit 5.6° . Auch Mn(1), C(12), M5 und M4 spannen eine Ebene auf (gSa = 0.31 pm). Die Ebenen von Dienyl- und Dien-Ligand bilden mit dieser Diederwinkel von 90.1° bzw. 89.8° , stehen also dazu praktisch senkrecht.

Dieser Bau ist recht charakteristisch für Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[M(\eta^4\text{-dien})_2L]$ [7–13], $[M(\eta^5\text{-dienyl})(\eta^4\text{-dien})L]$ [14,15] und $[M(\eta^5\text{-dienyl})_2L]$ [16]. Er ist auf den Platzbedarf der η^4 -Dien- und η^5 -Dienyl-Liganden zurückzuführen [16], die aufgrund ihrer U-förmigen Gestalt verhältnismäßig kurze Abstände der Zentralmetalle von den Ligand-Ebenen aufweisen. Daher ist kein Raum für einen größeren Diederwinkel vorhanden.

Diskussion

Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-mangan und dessen in 2,4-Position methyliertes Derivat **1** reagieren bei UV-Bestrahlung mit einfachen konjugierten Dienen in einer [4 + 5]-Cycloaddition zu Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan-Komplexen [1–6]. Diese entstehen mit einiger Sicherheit in einer dissoziativen Reaktion durch lichtinduzierte Abspaltung eines CO-Liganden über den 16-Elektronen-Komplex **3**, an welchem Diene über eine CC-Doppelbindung η^2 -koordiniert werden (**4**). Durch CC-Verknüpfung zwischen η^5 -Pentadienyl- und η^2 -Dien-Ligand wird die freie Doppelbindung abgebaut, eine zweite CC-Verknüpfung schließt den Neuring und die Wiederanlagerung von CO führt zum Endprodukt **5**.

Der Ablauf dieser mehrstufigen Reaktion kann, wie die Umsetzungen von **1** mit Z-1,3-Pentadien (**A**) und 1,3-Cyclohexadien (**B**) zeigen, durch bestimmte Substituentenmuster am η^5 -2,4-Pentadienyl- und am η^2 -Dien-Ligand in eine andere Richtung gelenkt werden. Diese Diene weichen einer CC-Bindungsbildung mit dem 2,4-Dimethyl-2,4-pentadienyl-Liganden aus. Sie verdrängen eine zweiten CO-Liganden und besetzen zwei Koordinationsstellen.



In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß **A** mit Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadienyl-mangan unter den gleichen Reaktionsbedingungen Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -endo-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan liefert, dagegen mit **B** nur noch 5-Pentendiyl-1,3-cyclohexadien- bzw. 6-Pentenyl-2,4-cyclohexadien-1-yl-Komplexe mit

lediglich einer CC-Bindung zwischen Dienyl-Ligand und Dien [5]. Sterische Gegebenheiten dürften für die geringe Tendenz von **B**, das [4 + 5]-Cycloaddukt zu bilden, ausschlaggebend sein.

Bei der Umsetzung von **1** mit *E*-1,3-Pentadien entsteht in mäßiger Ausbeute als Hauptprodukt Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -1,3,5-trimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan. Daneben kann IR-spektroskopisch ($\nu(\text{CO})$: 1945 cm^{-1}) ein den Monocarbonylen **2A**, **2B** entsprechender, thermolabiler roter Komplex nachgewiesen, jedoch nicht isoliert werden.

Die Monocarbonyl-Komplexe **2A**, **2B** untermauern die Vorstellungen über den stufenweisen Ablauf der [4 + 5]-Cycloaddition. Die sind ein guter Hinweis, daß Dicarbonyl- η^2 -dien- η^5 -pentadienyl-mangan (**4**) als Zwischenstufe durchlaufen wird.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter katalytisch von Sauerstoff befreitem und mit Molsieb getrocknetem Stickstoff ausgeführt. Die benutzten Lösemittel waren mit Phosphor-pentoxid oder Natrium/Benzophenon absolutiert.

Die Photoreaktionen wurden in einer kühlbaren Bestrahlungsapparatur von 250 ml Fassungsvermögen mit einer 150 W Hg-Tauchlampe (TQ 150, Heraeus Quarz-lampen GmbH, Hanau) durchgeführt. Während der Umsetzungen wurde ein leichter Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet.

IR-Spektren an *n*-Hexanlösungen: Spektrophotometer 297 (Perkin-Elmer); Elementaranalysen: Microanalyzer 240 (Perkin-Elmer); $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei 200 MHz bzw. 400 MHz: Puls-FT-NMR-Spektrometer WP 200 bzw. AM 400 (Bruker, Karlsruhe).

Die Ausgangsverbindung Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl-mangan (**1**) [17] wurde nach Literaturvorschrift dargestellt. Alle anderen Reagenzien waren handelsübliche Präparate.

Photoreaktion von Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl-mangan (1) mit Z-1,3-Pentadien (A)

500 mg (2.14 mmol) $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_7\text{H}_{11})]$ (**1**) und 1 ml (10 mmol) *Z*-1,3-Pentadien (**A**) in 250 ml *n*-Hexan werden auf 233 K gekühlt und mit UV-Licht bestrahlt. Das Fortschreiten der Reaktion wird in regelmäßigen Abständen IR-spektroskopisch kontrolliert. Nach 45 min ist die Ausgangsverbindung **1** praktisch verbraucht. Die Lösung wird über Filterflocken filtriert, das Lösemittel bei 233 K entfernt und der Rückstand bei gleicher Temperatur an Al_2O_3 chromatographiert. Es wird eine rote Fraktion eluiert, die Carbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl- η^4 -*Z*-1,3-pentadien-mangan (**2A**) enthält, das nach Umkristallisieren aus *n*-Pentan bei 193 K in Form dunkelroter Kristalle erhalten wird.

Ausbeute: 120 mg (23% bezogen auf **1**). Wegen der Thermolabilität der Verbindung konnten keine befriedigenden Analyseergebnisse erzielt werden. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{MnO}$ (246.23). IR: 1945 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: 293 K, C_7D_8 , $\eta^5\text{-C}_7\text{H}_{11}$: δ H(1*E*) 2.72, H(1*Z*) -0.05 , H(2) 1.50, H(3) 5.00, H(4) 1.55, H(5*E*) 2.50, H(5*Z*) -0.15 ; $\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8$: H(1*E*) 1.05, H(1*Z*) 0.29, H(2) 4.60, H(3) 4.40, H(4) 1.76, H(5) 0.95 ppm.

Photoreaktion von Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl-mangan (1) mit 1,3-Cyclohexadien (B)

500 mg (2.14 mmol) $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_7\text{H}_{11})]$ (**1**) und 1 ml (10.6 mmol) 1,3-Cyclohe-

xadien (**B**) in 250 ml n-Hexan werden auf 233 K gekühlt und mit UV-Licht bestrahlt. Das Fortschreiten der Reaktion wird in regelmäßigen Abständen IR-spektroskopisch kontrolliert. Nach 25 min wird die Lösung über Filterflocken filtriert, das Lösemittel bei 233 K entfernt und der Rückstand bei gleicher Temperatur an Al_2O_3 chromatographiert, wobei eine rote Fraktion eluiert wird. Nach Umkristallisieren aus n-Pentan bei 193 K wird Carbonyl- η^4 -1,3-cyclohexadien- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl-mangan (**2B**) in Form dunkelroter Kristalle erhalten.

Ausbeute: 85 mg (15% bezogen auf **1**). Gef.: C, 65.2; H, 7.38. $\text{MnC}_{14}\text{H}_{19}\text{O}$ (258.24) ber.: C, 65.12; H, 7.42%. IR: 1942 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: 293 K, C_6D_6 , $\eta^5\text{-C}_7\text{H}_{11}$: δ H(1E), H(5E) 2.45, H(1Z), H(5Z) -0.50, H(2), H(4) 1.50, H(3) 5.00; $\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8$: H(1), H(4) 1.95, H(2), H(3) 4.36, H(5), H(6) 1.25, H(5'), H(6') 2.10 ppm.

Tabelle 3

Daten zur Kristallstrukturbestimmung von Carbonyl- η^4 -1,3-cyclohexadien- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl-mangan (**2B**)

Summenformel	$\text{MnC}_{14}\text{H}_{19}\text{O}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
<i>a</i>	8.502(2) Å
<i>b</i>	7.336(1) Å
<i>c</i>	19.670(3) Å
α	90.00°
β	96.30(3)°
γ	90.00°
<i>V</i>	1219.3(7) Å ³
<i>Z</i>	4
$M(\text{MnC}_{14}\text{H}_{19}\text{O})$	258.24 g mol ⁻¹
$\rho(\text{ber})$	1.41 g cm ⁻³
Kristallgröße (mm)	0.22 × 0.20 × 0.15
Meßtemperatur	20° C
Strahlung	Mo- K_α
Wellenlänge	0.71073 Å
Absorptionskoeffizient	10.162 cm ⁻¹
Absorptionskorrektur	empirisch
Maximale Transmission	94.80%
Minimale Transmission	71.85%
Scan-Methode	ω -Scan
2 θ -Meßbereich	3.00 bis 50.00°
$[\sin(\theta)/\lambda]_{\text{max}}$	0.594
<i>hkl</i> -Meßbereich	-10,10/0,8/-23,0
Meßgeschwindigkeit	0.88 bis 5.03°/min
Reflexbreite	0.80 + 0.35 tan(θ)
gemessene Reflexe	2190
beobachtete Reflexe	1661
Ablehnungskriterium	$I_{\text{obs}} < 2.00\sigma(I_{\text{obs}})$
<i>R</i> (int)	0.014
Parameterzahl	207
<i>R</i>	0.034
<i>R</i> _w	0.034
Instabilitätsfaktor <i>p</i>	0.014
Letzter Shift/esd	0.00
Restelektronendichte	0.29 e Å ⁻³

Röntgenstrukturanalyse von Carbonyl- η^4 -1,3-cyclohexadien- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl-mangan (2B)

Die Röntgendaten von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_{11})(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)(\text{CO})]$ (**2B**) wurden auf einem CAD4-Vierkreis-Diffraktometer (Enraf-Nonius) gesammelt. Die Struktur wurde durch Patterson- und Differenz-Synthese gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die röntgenographischen Daten sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Strukturfaktorenlisten sind auf Wunsch bei den Autoren abrufbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55166, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

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 und K. Lehr, *J. Organomet. Chem.*, 406 (1991) 159.
- 2 C.G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.*, 26 (1986) 297.
- 3 C.G. Kreiter und K. Lehr, in H. Yersin und A. Vogler (Hrsg.), *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, 1987, S. 225.
- 4 K. Lehr, Dissertation, U. Kaiserslautern, 1989.
- 5 C.G. Kreiter, K. Lehr, M. Leyendecker, W.S. Sheldrick und R. Exner, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 3.
- 6 C.G. Kreiter, K. Lehr und G. Heeb, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 7 A. Immirzi und G. Allegra, *Acta Crystallogr.*, B25 (1969) 120.
- 8 C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 250; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 250.
- 9 E. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke und O.E. Polansky, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 547; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 546.
- 10 C. van Soest, A. van der Ent und E.C. Royers, *Cryst. Struct. Commun.*, 2 (1973) 527.
- 11 B.F.G. Johnson, J. Lewis, T.W. Matheson, I.E. Ryder und M.V. Twigg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 269.
- 12 M. Herberhold und A. Razavi, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 351; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 351.
- 13 G. Huttner, D. Neugebauer und A. Razavi, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 353; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 352.
- 14 J. Ashley-Smith, D.V. Howe, B.F.G. Johnson, J. Lewis und I.E. Ryder, *J. Organomet. Chem.*, 82 (1974) 257.
- 15 T.D. Newbound, L. Stahl, M.L. Ziegler und R.D. Ernst, *Organometallics*, 9 (1990) 2962.
- 16 R.D. Ernst, *Struct. Bonding, Complex Chem.*, 57 (1985) 1.
- 17 D. Seyferth, E.W. Goldmann und J. Pornet, *J. Organomet. Chem.*, 208 (1981) 189.