

JOM 23216

Reaktivität von Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadienyl-mangan-Komplexen, photochemische Ligandabspaltung

Cornelius G. Kreiter und Klaus Lehr

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

(Eingegangen den 1. September 1992)

Abstract

Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-manganese (**1**), tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -6-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-manganese (**2**), tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-manganese (**5**), and tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -1,3,6-trimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-manganese (**6**) react with CO at ambient conditions to yield the corresponding tetracarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-manganese complexes **7–10**. With the exception of tetracarbonyl- $\eta^{3:2}$ -1,3,6-trimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-manganese (**10**) the tetracarbonyl complexes loose CO in solution and form the starting materials again. Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -5-hydroxymethyl-8-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-manganese (**3**), tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -5-methoxycarbonyl-8-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-manganese (**4**) and the complexes **1**, **2**, **5**, **6** react upon ultraviolet irradiation with acetic acid in n-pentane to yield 1,5-cyclononadiene (**11**) and its ring-substituted derivatives (**12–16**). Simultaneously, manganese(II) acetate is formed. In order to prove the constitutions of the carbocycles, they were reacted with dicarbonyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-tetrahydrofurane-manganese and dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-tetrahydrofurane-manganese respectively, to yield dicarbonyl- η^2 -1,5-cyclononadiene- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-manganese (**17**) and the ring-substituted dicarbonyl- η^2 -1,5-cyclononadiene- η^5 -cyclopentadienyl-manganese complexes **18–21**. The constitutions of the isolated compounds were determined by ^1H NMR and IR spectroscopy.

Zusammenfassung

Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**1**), Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -6-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**2**), Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**5**) und Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -1,3,6-trimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**6**) reagieren bei Raumtemperatur und Normaldruck mit CO zu den entsprechenden Tetracarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan-Komplexen **7–10**. Mit Ausnahme von Tetracarbonyl- $\eta^{3:2}$ -1,3,6-trimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**10**) verlieren die Tetracarbonyl-Komplexe in Lösung CO und bilden wieder die Ausgangsmaterialien. Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -5-hydroxymethyl-8-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**3**), Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -5-methoxycarbonyl-8-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**4**) und die Komplexe **1**, **2**, **5**, **6** reagieren bei UV-Bestrahlung in n-Pentan mit Eisessig zu 1,5-Cyclononadien (**11**) und seinen ringsubstituierten Derivaten (**12–16**). Gleichzeitig entsteht Mangan(II)-acetat. Um die Konstitution der freigesetzten Carbocyclen zu ermitteln, wurden sie mit Dicarbonyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-tetrahydrofuran-mangan bzw. Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-tetrahydrofuran-mangan zu Dicarbonyl- η^2 -1,5-cyclononadien- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-mangan (**17**) und den ringsubstituierten Dicarbonyl- η^2 -1,5-cyclononadien- η^5 -cyclopentadienyl-mangan-Komplexen **18–21** umgesetzt. Die Konstitutionen der isolierten Verbindungen wurden durch ^1H -NMR- und IR-Spektroskopie bestimmt.

1. Einleitung

Die Reaktivitätsänderungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe bei Koordination an Übergangsmetallen können für metallinduzierte organische Synthesen

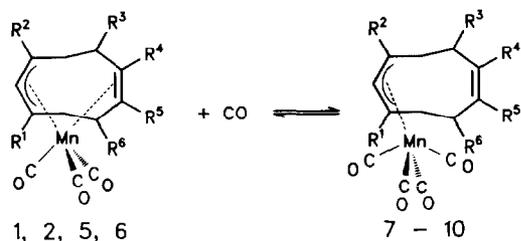
vielfach ausgenutzt werden. Mitunter gelingt so die Darstellung von Verbindungen, die auf anderen Wegen nur schwer zugänglich sind. Neben zahlreichen katalytischen Verfahren sind auch metallinduzierte stöchiometrische Reaktionen von Interesse, bei denen ein mehr oder minder stabiler Komplex des organischen Substrates als Intermediat anfällt. Wir konnten zeigen, daß Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,4-pentadien-1-yl-mangan

Correspondence to: Prof. Dr. C.G. Kreiter.

und seine Derivate mit 1,3-Butadien oder mit anderen konjugierten Dienen photochemisch in einer formalen [4 + 5]-Cycloaddition in guten Ausbeuten zu Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan-Komplexen reagieren [1–6]. Das Substituentenmuster dieser Verbindungen läßt sich leicht durch die Auswahl der eingesetzten Diene bzw. Dienyl-Komplexe variieren. Damit wurde ein neuer Zugang zu neungliedrigen Carbocyclen eröffnet, deren rein organische Synthesen meist nur mit geringen Ausbeuten verlaufen [7–14]. Im folgenden soll über die Reaktivität von Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan-Komplexen gegenüber CO und unsere Versuche berichtet werden, die am Mangan erzeugten Cyclononadienyle freizusetzen.

2. Ergebnisse

Die Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan-Komplexe **1**, **2**, **5** und **6** wurden unter Normalbedingungen in n-Hexan-Lösung mit CO umgesetzt. IR-spektroskopisch wird die langsame Entstehung der korrespondierenden Tetracarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan-Komplexe **7–10** beobachtet.

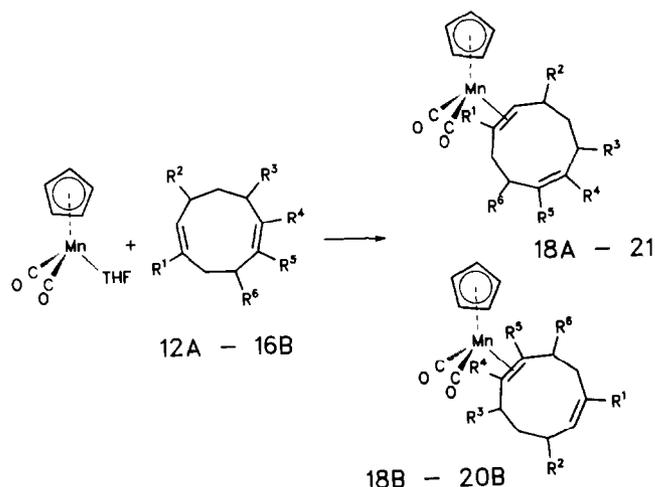
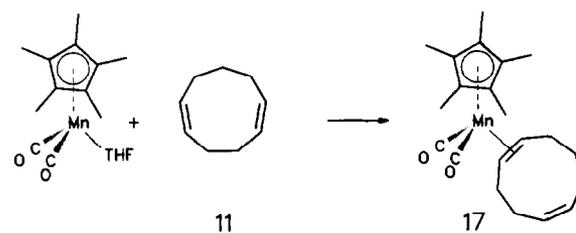
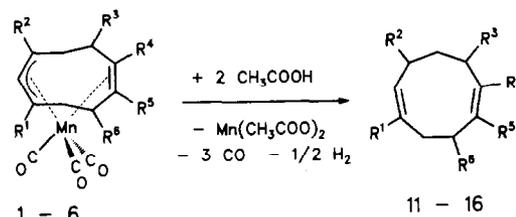


	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
1 7 11 17	H	H	H	H	H	H
2 8 12A 18A	H	H	H	CH ₃	H	H
12B 18B	H	H	H	H	CH ₃	H
3 13A 19A, 19C	H	H	CH ₂ OH	H	H	CH ₃
13B 19B, 19D	H	H	CH ₃	H	H	CH ₂ OH
4 14A 20A	H	H	COOCH ₃	H	H	CH ₃
14B 20B	H	H	CH ₃	H	H	COOCH ₃
5 9 15 21	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
6 10 16A	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H
16B	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H

In Lösung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Tricarbonylen **1**, **2**, **5** und den Tetracarbonylen **7–9** ein. Durch HPL-Chromatographie können zwar die Tetracarbonyle von den Tricarbonylen getrennt werden, eine Isolierung der reinen Tetracarbonyle ist allerdings wegen der Rückbildung der Tricarbonyle bei der Aufarbeitung der Eluate nicht möglich. Lediglich **10** ver-

liert hierbei kein CO und wird als blaßgelbes Öl erhalten.

Zur Freisetzung der carbocyclischen Liganden der Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan-Komplexe **1–6** wurden *ca.* 0.5 mmol hiervon in 100 ml n-Pentan mit 2 ml Eisessig versetzt und bei 273 K mit UV-Licht bestrahlt. Dabei werden die $\nu(\text{CO})$ -Banden der Tricarbonyl-Komplexe rasch kleiner und verschwinden schließlich völlig. Gleichzeitig fällt weißes Mangan(II)-acetat aus. Durch Behandlung der Reaktionsmischung mit NaHCO₃-Lösung wird die überschüssige Essigsäure entfernt. Die Abspaltungsprodukte fallen in n-Pentan, gelöst an. Eine Isolierung der abgespaltenen Kohlenwasserstoff-Liganden in Substanz, ist wegen der geringen Stoffmenge und der leichten Flüchtigkeit nur im Falle von **13A**, **13B** und **16A**, **16B** möglich. Um trotzdem Informationen über die Konstitution der freigesetzten Carbocyclen zu er-



halten, wurden die n-Pentan-Lösungen von **11**, **12A**, **12B**, **14A**, **14B** und **15** mit photochemisch erzeugtem Dicarboxyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-tetrahydrofuran-mangan bzw. Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-tetrahydrofuran-mangan zu Dicarboxyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^2 -1,5-cyclononadien-mangan (**17**) und den ringsubstituierten Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl- η^2 -1,5-cyclononadien-mangan-Komplexen (**18A**, **18B**, **20A**, **20B**, **21**) umgesetzt.

Der 1,5-Cyclononadien-Komplex **17** wird nach chromatographischer Reinigung an Al_2O_3 kristallin in Form gelber Nadeln isoliert. Das korrespondierende Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl- η^2 -1,5-cyclononadien-mangan konnte durch Reaktion von **11** mit Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-tetrahydrofuran-mangan nicht erhalten werden.

Das aus **2** photochemisch mit Essigsäure freigesetzte Isomerengemisch von 1-Methyl-1,5-cyclononadien (**12A**) und 2-Methyl-1,5-cyclononadien (**12B**) reagiert mit Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-tetrahydrofuran-mangan in geringer Ausbeute zu den isomeren Komplexen **18A** und **18B**. Sie konnten bislang nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Photoreaktion von **3** mit Eisessig liefert ein Isomerengemisch von 3-Hydroxymethyl-9-methyl-1,5-cyclononadien (**13A**) und 9-Hydroxymethyl-3-methyl-1,5-cyclononadien (**13B**), die in Substanz isoliert wurden. Die Umsetzung mit Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-tetrahydrofuran-mangan ergibt vier isomere, chromatographisch nicht trennbare Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl- η -hydroxymethyl-methyl-1,5-cyclononadien-mangan-Komplexe (**19A–19D**).

Ein vergleichbares Produktbild wird bei der Photolyse von **4** in Gegenwart von Eisessig beobachtet. Aufgrund höherer Flüchtigkeit können die Isomeren 3-Methoxycarbonyl-9-methyl-1,5-cyclononadien (**14A**) und 9-Methoxycarbonyl-3-methyl-1,5-cyclononadien (**14B**) nicht isoliert werden. Mit Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-tetrahydrofuran-mangan entstehen die beiden Isomeren Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-5- η -3-methoxycarbonyl-9-methyl-1,5-cyclononadien-mangan (**20A**) und Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-5- η -6- η -9-methoxycarbonyl-3-methyl-1,5-cyclononadien-mangan (**20B**).

Das aus **5** freigesetzte 2,9-Dimethyl-1,5-cyclononadien (**15**) reagiert ebenfalls mit Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-tetrahydrofuran-mangan zu Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-5- η -6- η -2,9-dimethyl-1,5-cyclononadien-mangan (**21**).

Dagegen können die aus **6** abgespaltenen, chromatographisch nicht trennbaren Isomeren 1,5,7-Trimethyl-1,5-cyclononadien (**16A**) und 2,5,7-Trimethyl-1,5-cyclononadien (**16B**) als farbloses Öl erhalten werden. Mit Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-tetrahydro-

furan-mangan bilden sie keine **17–21** entsprechenden Komplexe.

3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der isolierten Verbindungen sind im experimentellen Teil angegeben. Im folgenden soll auf die wichtigsten Besonderheiten der Spektren eingegangen werden.

Die Signale des Tetracarboxyl- η^3 -2,6-cyclononadienyl-mangan (**7**), das aus **1** mit Kohlenmonoxid entsteht, lassen sich nur teilweise zuordnen. Zum einen liegt **7** als 1:1-Gemisch mit dem Tricarbonyl **1** vor, zum anderen ergeben die aliphatischen Protonen 4H, 4'H, 5H, 5'H, 8H, 8'H, 9H, 9'H erwartungsgemäß kompliziert aufgespaltene Multipletts zwischen δ 1.83–2.14 (6, m) und bei δ 1.65 (2, m) ppm. Klar abgesetzt tritt das Multiplett der olefinischen Protonen 6H, 7H bei δ 5.27 auf, die Signale der koordinierten Enylgruppe erscheinen als Triplet bei 3.60 (2H) und als Multiplett bei δ 3.45 ppm (1H, 3H). Ähnliche Verhältnisse sind für **8** gegeben, welches als 7:3-Gemisch mit **2** vorliegt. Hier liefern 1H, 3H bei 3.40 und 3.32 sowie 2H bei δ 3.63 ppm getrennte Signale. Im Olefinbereich wird für 7H bei δ 5.08 ppm ein Doppeldublett einfacher Intensität beobachtet. Weiterhin ergibt 6- CH_3 ein durch Fernkopplung geringfügig aufgespaltenes Signal bei δ 1.56 ppm.

Obwohl Tetracarboxyl- η^3 -1,3,6-trimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**10**) in Lösung nicht unter CO-Abspaltung **6** zurückbildet, sind die sich stark überlagernden Multipletts der acht aliphatischen Protonen bei 2.04–2.68 ppm einer Analyse nicht zugänglich. Nach höherem Feld verschoben sind die drei Singulets der Methylgruppen in 1-, 3- und 6-Stellung. Das Doppeldublett des olefinischen 7H bei δ 5.46 ppm erscheint bei tiefstem Feld. Ein Singulett bei δ 4.35 ppm wird dem isolierten Methinproton 2H zugeordnet.

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten und die $\nu(\text{CO})$ -Banden von **7–10** beweisen die Entstehung der Tetracarboxyl- η^3 -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan-Komplexe aus den korrespondierenden Tricarbonylen unter Dekomplexierung der 6-ständigen CC-Doppelbindung.

Von den photochemisch aus **1–6** mit Eisessig abgespaltenen Kohlenwasserstoffen **11–16** konnten lediglich die Isomerengemische **13A**, **13B** und **16A**, **16B** in Substanz isoliert und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert werden. Die spektroskopischen Daten stehen mit 1,5-Cyclononadienen in Einklang, die durch Hydrierung der η^3 -2,6-Cyclononadien-1-yl-Liganden in 1- oder 3-Stellung resultieren. Es gibt keine Hinweise für Änderungen der Ringstruktur und Verschiebungen der CC-Doppelbindungen in den abgespaltenen Liganden.

Die Signale von 3-Hydroxymethyl-9-methyl-1,5-cyclononadien (**13A**) und 9-Hydroxymethyl-3-methyl-1,5-cyclononadien (**13B**) treten in drei Bereichen auf. Die Olefin-Protonen 1H, 2H, 5H, 6H ergeben zwischen δ 4.9–5.8 ppm, die Methylen-Protonen der Hydroxymethyl-Gruppen bei δ 3.3 ppm und alle übrigen Protonen zwischen δ 2.35–1.08 ppm Signale. Wiederum sind die Methylidubletts 4-CH₃ bei δ 0.92 ppm (**13A**) und 7-CH₃ bei δ 0.94 ppm (**13B**) klar abgesetzt. An ihnen wird das Populationsverhältnis von **13A**:**13B** mit 46:54 bestimmt.

Bemerkenswert ist die unterschiedliche Aufspaltung der Olefin-Protonen-Signale beider Isomere. 6H zeigt zwei vicinale Kopplungen zu je 10.5 Hz, 7H eine Kopplung mit 10.5 Hz, und eine mit 7.5 Hz. Hierin spiegeln sich die unterschiedlichen Diederwinkel der benachbarten Protonen, aus denen Rückschlüsse auf die möglichen Ringkonformationen gezogen werden können. 1H und 2H bilden getrennte Multipletts, doch liegen diese Signale von **13A** und **13B** praktisch übereinander, so daß eine zuverlässige Bestimmung der Kopplungen unmöglich ist.

Die diastereotopen Methylen-Protonen der Hydroxymethyl-Gruppe von **13A** ergeben Doppeldubletts bei δ 3.29 ppm und 3.20 ppm (10.0, 7.5 Hz), die von **13B** ein Dublett bei δ 3.31 ppm (6.5 Hz). Eine Kopplung mit dem OH-Proton wird nicht beobachtet.

Vergleichbare Verhältnisse sind im Spektrum von 1,5,7-Trimethyl-1,5-cyclononadien (**16A**) und 2,5,7-Trimethyl-1,5-cyclononadien (**16B**) gegeben. Die Protonensignale erscheinen in zwei Bereichen um δ 5.2 und 1.8 ppm. Für die je drei Methylgruppen von **16A** und **16B** werden zwei Singulets bei δ 1.72 ppm und 1.70 ppm erhalten, die 1,5-CH₃ bzw. 2,5-CH₃ zugeordnet werden, die Dubletts (6.5 Hz) bei 0.96 und 0.86 entsprechen 7-CH₃. Hieran wurde das Populationsverhältnis von **16A**:**16B** mit 56:44 bestimmt. Wiederum zeigen 2H (**16A**) (11.0, 5.5 Hz) und 1H (**16B**) (8.0, 8.0 Hz) unterschiedliche vicinale Kopplungen, diesmal zu den benachbarten sp³-Methylenprotonen. 6H liefert für beide Isomere je ein Dublett (10.0 Hz), die praktisch aufeinander liegen.

Für Dicarboxyl- η^2 -1,5-cyclononadien- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-mangan (**17**), der Stammverbindung der η^2 -1,5-Cyclononadien-Komplexe, werden zwölf Signale mit den relativen Intensitäten 1:1:1:2:1:2:1:1:2:1:15:1 erhalten (Abb. 1). Im Spektrum dominiert das intensive Singulett des η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden bei 1.45 ppm. Die Doppeldoppel-Dubletts (d3) von 2H bei δ 2.70 (14.0, 9.5, 4.5 Hz) ppm und 1H bei δ 2.32 (11.0, 9.5, 4.5 Hz) ppm sind gegenüber 5H bei δ 5.66 (11.0, 8.3, 8.3 Hz) ppm und 6H bei δ 5.31 (11.0, 11.0, 5.5 Hz) ppm als Folge der Komplexbildung um 3 ppm hochfeldverschoben.

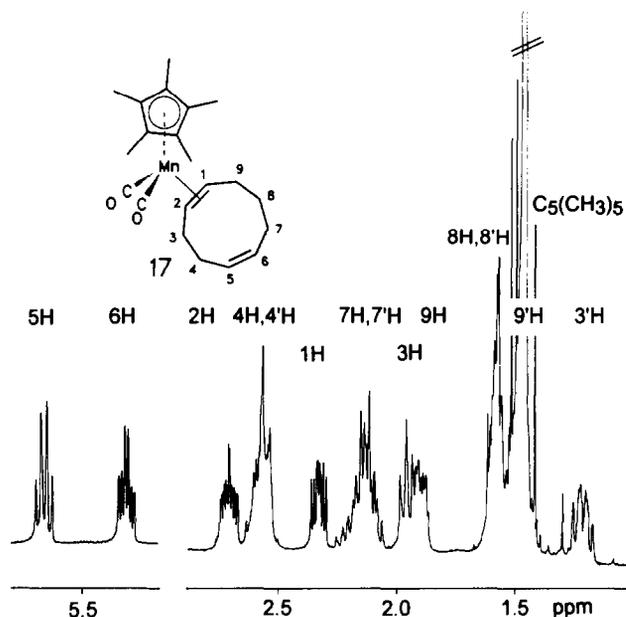


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von Dicarboxyl- η^2 -1,5-cyclononadien- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-mangan (**17**) in Benzol-*d*₆, bei 293 K (400.13 MHz).

Die Methylengruppen in 4-, 7- und 8-Position ergeben zwar jeweils getrennte Multipletts, doch ist eine detaillierte Analyse der komplex aufgespaltenen Signale nicht möglich. Deutlich hochfeldverschoben sind die Signale der dem Mangan zugewandten Methylenprotonen 3'H und 9'H gegenüber 3H und 9H.

Günstigere NMR-spektroskopische Verhältnisse sind für Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl- η^2 -2,9-dimethyl-1,5-cyclononadien-mangan (**21**) gegeben. Das Spektrum (Abb. 2) zeigt für jede Protonensorte ein separiertes Signal einfacher (Methin- und Methylen), dreifacher (Methyl) bzw. fünffacher Intensität (Cyclopentadienyl). Durch Homoentkopplungsexperimente können sämtliche Signale des η^2 -2,9-Dimethyl-1,5-cyclononadien-Liganden sicher zugeordnet und ein vollständiges δ -J-Diagramm aufgestellt werden (Abb. 2 und Experimenteller Teil). Die Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen an der koordinierten CC-Doppelbindung 5H bei δ 3.51 (11.0, 9.5, 5.0 Hz) ppm und 6H bei δ 3.29 (11.0, 9.0, 2.0 Hz) ppm mit den benachbarten Methylenprotonen sind als Folge unterschiedlicher Diederwinkel deutlich verschieden.

Im Spektrum des Isomerengemisches von Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-5-6- η -3-methoxycarbonyl-9-methyl-1,5-cyclononadien-mangan (**20A**) und Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-5-6- η -9-methoxycarbonyl-3-methyl-1,5-cyclononadien-mangan (**20B**) sind die Signale der η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden, der Methoxycarbonyl- und der Methyl-Gruppen als Singulets bzw. Dubletts zu erkennen. Das Populationsverhältnis

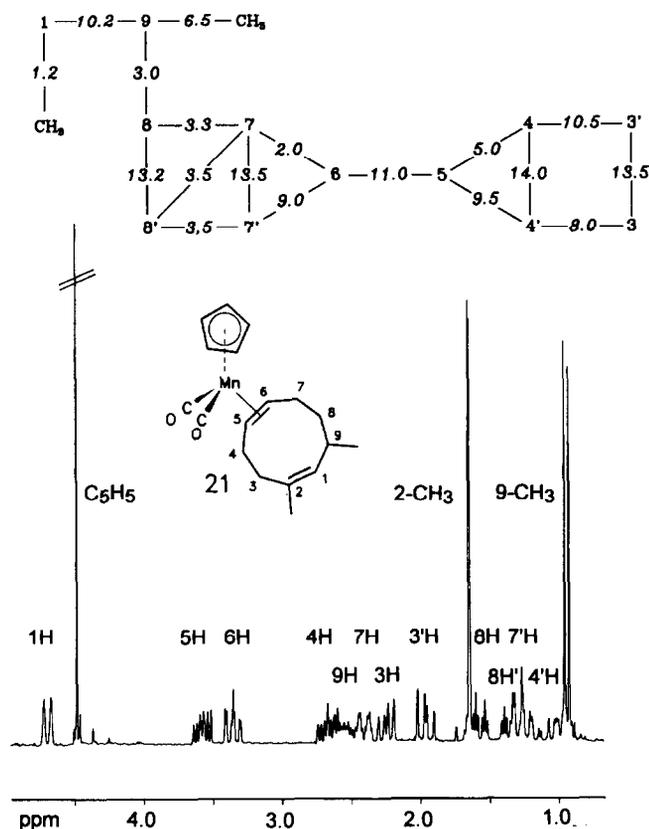


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektrum von Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- η^2 -2,9-dimethyl-1,5-cyclononadien-mangan (21) in Methylenchlorid-*d*₂, bei 293 K (200.13 MHz), δ -J-Diagramm, Kopplungskonstanten in Hz.

20A:20B beträgt 53:47. Klar zu erkennen sind die Doppeldoublets von 5H bei 5.25 (10.5, 8.0 Hz) bzw. 5.91 (10.5, 8.5 Hz) und 6H bei 5.42 (10.5, 10.5 Hz) bzw. 4.95 (10.5, 10.5 Hz).

Besonders kompliziert ist das Spektrum der vier isomeren Komplexe Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-1-2- η -3-hydroxymethyl-9-methyl-1,5-cyclononadien-mangan (19A), Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-1-2- η -9-hydroxymethyl-3-methyl-1,5-cyclononadien-mangan (19B), Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-5-6- η -3-hydroxymethyl-9-methyl-1,5-cyclononadien-mangan (19C), Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-5-6- η -9-hydroxymethyl-3-methyl-1,5-cyclononadien-mangan (19D). Im Olefinbereich erscheinen sechs Signale, ferner bei δ 3.90 und 3.91 ppm zwei η^5 -Cyclopentadienyl-Singulets (57:43), überlappende Multipletts um 3,28, die den Methylenprotonen der Hydroxymethyl-Gruppen zugeordnet werden. Der Bereich zwischen δ 2.96 und 1.09 ppm enthält zahlreiche Multipletts für die aliphatischen Methylen- und Methin-Protonen sowie den Protonen an den koordinierten CC-Doppelbindungen, die nicht einzeln zugeordnet werden können. Besonders aussagekräftig sind vier Methyldoublets bei δ 1.03, 1.00,

0.95 und 0.94 ppm mit den relativen Intensitäten 30:27:20:23, die den Isomeren 19A, 19B, 19C und 19D entsprechen. Die beiden etwas überwiegenden Isomeren 19A, 19B liefern im Olefinbereich Doppeldoublets, die H5 bei δ 5.15 (10.3, 8.0 Hz) ppm und δ 5.31 (10.3, 8.5 Hz) ppm sowie H6 bei δ 4.97 (10.3, 10.3 Hz) ppm und δ 4.77 (10.3, 10.3 Hz) ppm zuzuordnen sind. Für die beiden anderen Isomeren werden Multipletts bei δ 5.72 und 5.45 ppm erhalten, die 2H und 1H entsprechen. Hieraus ist zu schließen, daß in 19A, 19B die sterisch weniger gehinderte CC-Doppelbindung in 1-Position an Mangan koordiniert ist, in 19C, 19D dagegen die CC-Doppelbindung in 5-Position.

4. Diskussion

Tricarbonyl- η^5 -pentadienyl-mangan und seine Derivate reagieren mit konjugierten Dienen bei UV-Bestrahlung bevorzugt zu Tricarbonyl- $\eta^{3,2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan-Komplexen, deren Substituentenmuster durch die eingesetzten Komponenten bestimmt wird. Da die klassischen organischen Synthesen Neunringe meist nur in geringen Ausbeuten liefern [7-14], ist die formale [4 + 5]-Cycloaddition am Mangan eine nicht uninteressante Alternative zur Darstellung unsubstituierter oder substituierter neungliedriger Carbocyclen. Ein wichtiger Schritt für die Nutzung dieser stöchiometrischen Reaktion in der Koordinationssphäre von Mangan ist die Freisetzung der am Metall aufgebauten, koordinierten Liganden. In den letzten Jahren wurde mehrere Verfahren entwickelt, mit deren Hilfe die Abspaltung organischer Liganden erreicht werden kann.

In bestimmten Fällen führt bereits die Thermolyse der Komplexe zum Ziel [15-17]. Die Anwendung dieses Verfahrens ist allerdings eingeschränkt, da infolge der extremen Reaktionsbedingungen die freigesetzten Liganden oligomerisieren oder polymerisieren.

Wesentlich schonender und meist ohne Konstitutionsänderung ist die Verdrängung π -gebundener Kohlenwasserstoffe durch Lewis-Basen wie Arsane [15], Amine [18] oder Phosphite [19-24]. Voraussetzung für diese, mit guten Ausbeuten ablaufenden Reaktionen, sind Kohlenwasserstoff-Liganden, die als 2-, 4- oder 6-Elektronen-Donatoren koordiniert sind. Gleiche Ergebnisse können auch mit Kohlenmonoxid erzielt werden [25].

Auch oxidativ können Kohlenwasserstoff-Liganden freigesetzt werden: Diese Abspaltungs-Reaktionen beruhen auf der Destabilisierung von π -Komplexen durch Oxidation des Zentralmetalls oder der Liganden. Schon länger bekannt sind Dekomplexierungen mit Cer(IV) [26-29], Eisen(III) [28], Bleitetraacetat und Mangandioxid [30,31]. Für die oxidative Abspal-

tung von Carbonyl-Liganden unter milden Bedingungen als Kohlendioxid eignen sich Trialkylaminoxide [32,33]. Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-chromat [34–40] und Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- η^3 -cyclohexenyl-molybdän [41–43] reagieren glatt mit Iod unter Freisetzung von Benzol bzw. Iodcyclohexen. Auch Wasserstoffperoxid und Natriumhydroxid in Methanol eignet sich zur oxidativen Freisetzung organischer Liganden aus deren Komplexen [44–46].

Ein interessantes Verfahren zur Ligand-Abspaltung aus Tricarbonyl- η^4 -dien-eisen- oder Dicarbonyl- η^2 -olefin- η^5 -methylcyclopentadienyl-mangan-Komplexen ist deren Photolyse in Eisessig nach Franck-Neumann [46–49], die als photoreduktive Dekomplexierung bekannt ist. Ferner wurden die mit 1–6 vergleichbaren Komplexe Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan [50,51] sowie Tricarbonyl- η^5 -cycloheptenyl-mangan [52] oxidativ mit Chrom(VI)-Säure, Ce(IV) oder Iod abgebaut.

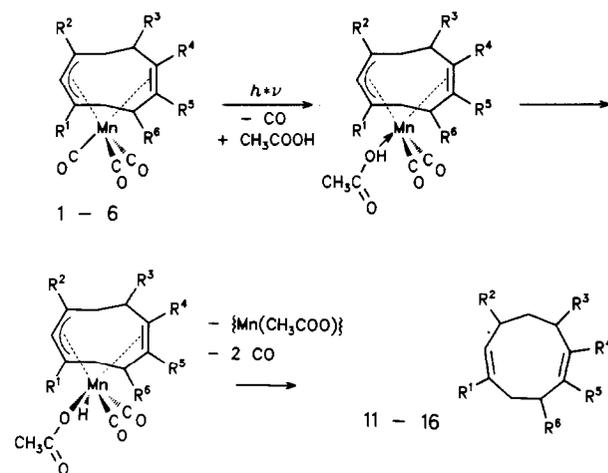
Exemplarisch wurden die $\eta^{3:2}$ -2,6-Cyclononadien-1-yl-Komplexe **1**, **2**, **5** und **6** mit Kohlenmonoxid unter Normalbedingungen umgesetzt. Unter teilweiser Dekomplexierung entstehen die Tetracarbonyle **7–10**. Diese Reaktion ist auf die schwache Koordination der isolierten CC-Doppelbindung zurückzuführen, die sich auch in der geringen Hochfeldverschiebung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signalen, den langen Mn-C- und kurzen CC-Bindungslängen widerspiegelt [3]. Eine weitergehende Reaktion ist wegen der bekannten Stabilität von Tetracarbonyl- η^3 -enyl-mangan-Komplexen nicht zu erwarten.

Überraschenderweise ist der vierte CO-Ligand in den Tetracarbonylen **7–9** nur locker gebunden. Schon beim Einengen der Lösungen verlieren **7–9** CO und ergeben wieder die Ausgangsverbindungen. Komplex **9** spaltet selbst in Lösung rasch CO ab und kann nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Im geschlossenen System reagiert **7** in Lösung zu etwa 50%, **8** zu 30% zu **1** bzw. **2** zurück. Lediglich **10** ist in Lösung stabil und bildet nur in geringen Mengen **6**. Offenbar begünstigt eine Methylgruppe in 6-Position nicht die Verdrängung des vierten CO-Liganden, was mit einer weiteren Schwächung der Metall-Olefin-Bindung zu erklären ist. Dieser Effekt ist bei **9** und **10** besonders deutlich, er ist aber auch an den Populationen von **7** und **8** noch klar zu erkennen.

Da eine Abspaltung der Carbocyclen aus Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan-Komplexen nur bei gleichzeitiger Aufnahme oder Abgabe eines H-Atoms möglich ist, erschien die photochemische Umsetzung mit Eisessig nach Franck-Neumann als besonders vielversprechend. Tatsächlich reagieren die Komplexe **1–6** bei Bestrahlung in n-Pentanlösung rasch mit überschüssigem Eisessig zu den entsprechend sub-

stituierten 1,5-Dienen **11–16** und Mangan(II)-acetat. Die partielle Hydrierung erfolgt regiospezifisch an 1-C oder 3-C der $\eta^{3:2}$ -2,6-Cyclononadien-1-yl-Liganden. Soweit diese substituitionsbedingt unsymmetrisch sind (**2**, **3**, **4**, **6**), entstehen jeweils zwei konstitutionsisomere 1,5-Diene. Substituenten in 5–8-Stellung haben keine deutliche Regioselektivität der Hydrierung zur Folge, was an den praktisch gleichen Populationen von **13A**, **13B** bzw. **16A**, **16B** ersichtlich ist.

Für den rasch ablaufenden photochemischen Abbau der Komplexe **1–6** wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: Zuerst wird von **1–6** photochemisch ein CO-Ligand abgespalten, gefolgt von Koordination und oxidativer Addition der Essigsäure an Mangan. Bei der Fragmentierung des hypothetischen Mangan(III)-Intermediates wird der Hydrido-Ligand reaktiv auf den $\eta^{3:2}$ -2,6-Cyclononadien-1-yl-Liganden übertragen und das entstehende 1,5-Cyclononadien zusammen mit CO freigesetzt. Das Mangan(I)-acetat reagiert weiter mit Essigsäure unter von Wasserstoff-Entwicklung zu Mangan(II)-acetat.



Die Isolierung der 1,5-cyclononadiene **11–16** gestaltet sich schwierig. Aufgrund der geringen Stoffmengen und der meist beträchtlichen Flüchtigkeit gelingt die destillative Trennung vom Lösungsmittel nur im Fall von **13A**, **13B** und **16A**, **16B**.

Aus diesem Grund wurden die nicht in Substanz isolierbaren 1,5-Cyclononadiene durch Rekomplexierung mit $[\text{Mn}(\text{CO})_2\{\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5\}(\text{THF})]$ bzw. $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{THF})]$ [51] analytisch nachgewiesen. Die Diene **11–15** substituierten wie andere Olefine [52–55] den nur schwach gebundenen THF-Liganden und bilden $[\text{Mn}(\text{CO})_2\{\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5\}(\eta^2\text{-1,5-cyclononadien})]$ (**17**) bzw. die ringsubstituierten $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-1,5-cyclononadien})]$ -Komplexe (**18–21**). Mit einiger Sicherheit dürften die Neunringe ähnlich wie Cyclooctatetraen in $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$

(η^2 -cyclooctatetraen)] [55] exocyclisch am Mangan gebunden sein. Anzeichen für unterschiedliche Rotamere, wie sie von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-olefin})]$ -Komplexen bekannt sind [56,57], wurden nicht bemerkt.

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befunde an **21** zeigen, daß die Koordination des 2,9-Dimethyl-1,5-cyclononadiens (**15**) ausschließlich über die unsubstituierte Doppelbindung erfolgt. Dies erklärt, warum die Trimethyl-1,5-cyclononadiene **16A**, **16B** nicht an Mangan koordiniert werden. In beiden Isomeren befinden sich an den CC-Doppelbindungen Methyl-Substituenten, die die Bindung an das Metall vereiteln.

Die beiden Isomeren 3-Methoxycarbonyl-9-methyl-1,5-cyclononadien (**14A**) und 9-Methoxycarbonyl-3-methyl-1,5-cyclononadien (**14B**) bilden mit $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{THF})]$ jeweils nur je einen Komplex (**20A**, **20B**). In diesen Komplexen sind die Neunringe ausschließlich über die 5-ständige CC-Doppelbindung an Mangan gebunden. Die Isomerie beruht auf der

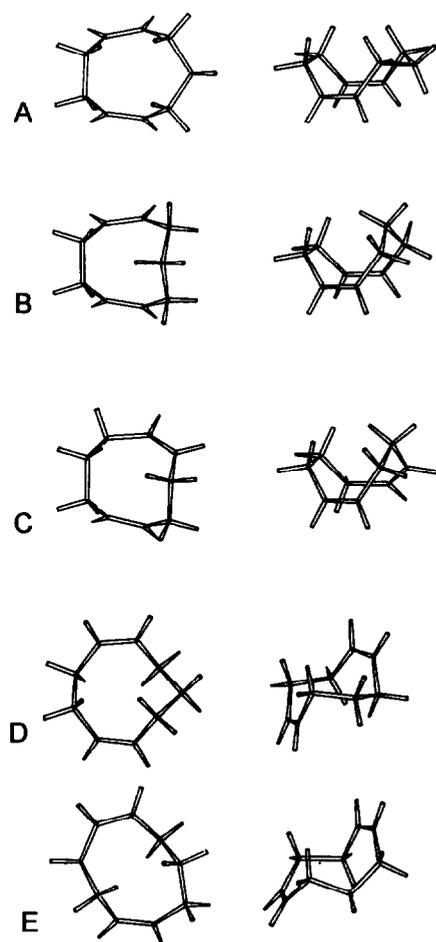


Abb. 3. Berechnete Ringkonformationen A–E von 1,5-Cyclononadien; Projektionen etwa senkrecht zur besten Ringebene und seitliche Ansichten der Ringe.

relativen Stellung von Substituenten und Doppelbindungen.

Dagegen bilden 3-Hydroxymethyl-9-methyl-1,5-cyclononadien (**13A**) und 9-Hydroxymethyl-3-methyl-1,5-cyclononadien (**13B**) jeweils zwei Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl- η^5 -hydroxymethyl-methyl-1,5-cyclononadien-mangan-Komplexe (**19A–19D**). Zwar überwiegen die Komplexe, in denen die 1-ständige CC-Doppelbindung koordiniert ist, doch entstehen auch in nennenswerten Mengen Komplexe, in denen die Neunring-Liganden über die 5-CC-Doppelbindung komplexiert sind.

Für 1,5-Cyclononadien sind mehrere Konformationen zu erwägen, deren berechnete potentielle Energien [58] beträchtlich variieren. Es sind dies die Boot-Sessel-Form A (48.3 kJ mol^{-1}), die beiden Boot-Formen B (69.7 kJ mol^{-1}) und C (72.7 kJ mol^{-1}), und die beiden Sesselformen D (36.5 kJ mol^{-1}) und E (77.3 kJ mol^{-1}). In Abb. 3 sind je zwei Projektionen dieser Formen abgebildet. Die niedrigsten Energien weisen A und D auf. Dies läßt den Schluß zu, daß die 1,5-Cyclononadien-Liganden in den Komplexen **17–21** mit den Ringkonformationen A oder D vorliegen. In allen Konformationen sind die Torsionswinkel von 1H (6H) und 2H (5H) mit den benachbarten Methylenprotonen deutlich verschieden, was die unterschiedlichen vicinalen Kopplungskonstanten erklärt.

Abschließend ist festzustellen, daß die schonende photochemische Abspaltung von 2,6-Cyclononadien-1-yl-Liganden, die durch photochemische [4 + 5]-Cycloaddition aus 2,4-Dienyl-Liganden und konjugierten Dienen in der Koordinationssphäre von Mangan aufgebaut werden, einen präparativ interessanten Zugang zu unsubstituierten und substituierten 1,5-Cyclononadienen eröffnet, die durch herkömmliche rein organische Reaktionsfolgen nur schwer erhältlich sind.

5. Experimenteller Teil

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

Die Photoreaktionen wurden in kühlbaren Bestrahlungsapparaturen mit einer 150 W Hg-Tauchlampe (TQ 150, Heraeus Quarzlampen GmbH, Hanau) durchgeführt.

Die säulenchromatographischen Trennungen wurden an neutralem Aluminiumoxid (Macherey-Nagel GmbH u. Co, KG) durchgeführt, das mit 5% Wasser desaktiviert war. Für die Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie wurde ein modular aufgebautes Gerät, bestehend aus drei Pumpen Model 303, einem Dy-

namix 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 der Gilson 714 HPLC System Controller Software gesteuert. Die Auftrennung der Reaktionsgemische erfolgte an einer HPLC-Säule ($l = 250$ mm, $d = 50$ mm) (Merck/Darmstadt) an Kieselgel LiChrosorb Si 60, Korngröße $10 \mu\text{m}$.

Die IR-Spektren wurden an einem Gitterspektrometer (Perkin-Elmer, Modell 297) in n-Hexanlösung in CaF_2 -Küvetten der Schichtdicke 0.2 mm (Meßbereich: $2200\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$) 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.

Die Ausgangsverbindungen Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (1), Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -6-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (2), Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -5-hydroxymethyl-8-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (3), Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -5-methoxycarbonyl-8-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (4), Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (5), Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -1,3,6-trimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (6) [3–6], Dicarbonyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-tetrahydrofuran-mangan und Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-tetrahydrofuran-mangan [51] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. Alle anderen Reagenzien waren handelsübliche Präparate.

5.1. Umsetzung von Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (1) mit Kohlenmonoxid

In einem Schlenkrohr werden 50 mg (0.19 mmol) Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (1) in 20 ml n-Hexan gelöst. Durch die Lösung wird bei Raumtemperatur während 5 min ein leichter Kohlenmonoxidstrom geleitet, das Reaktionsgefäß mit einer Schliffkappe verschlossen, unter geringem CO-Druck gesetzt und 10 h gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand HPL-chromatographisch mit n-Hexan aufgetrennt. Die 1. Zone enthält Tetracarbonyl- η^3 -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (7), die 2. Zone 1. In Lösung verliert 7 wieder CO und fällt zusammen mit 1 als 1:1-Mischung an, neben dem es IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden kann. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{MnO}_4$ (288.18). IR: $\nu(\text{CO})$ 2060s , 1985s , 1973vs , 1962vs cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6 , 293 K): δ 5.27 (2, m, 6H, 7H), 3.60 (1, t, 2H, 1H), 3.45 (2, m, 3H), $1.83\text{--}2.14$, 1.65 (6, m, 2, m, 4'H, 5H, 5'H, 8H, 8'H, 9H, 9'H), 1.65 (2, m) ppm.

5.2. Umsetzung von Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -6-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (2) mit Kohlenmonoxid

50 mg (0.18 mmol) Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -6-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (2) werden in 20 ml n-Hexan wie unter 5.1. beschrieben mit Kohlenmonoxid umgesetzt. Tetracarbonyl- η^3 -6-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (8) fällt als 7:3-Gemisch mit 2 an. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{MnO}_4$ (302.21). IR: $\nu(\text{CO})$ 2060s , 1985s , 1973vs , 1962vs cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6 , 293 K): δ 5.08 (1, dd, 7H), 3.63 (1, t, 2H), 3.40 , 3.32 (1, m, 1, m, 1H, 3H), $1.65\text{--}2.20$ (8, m, 4H, 4'H, 5H, 5'H, 8H, 8'H, 9H, 9'H), 1.56 (3, s, 6- CH_3) ppm.

5.3. Umsetzung von Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (5) mit Kohlenmonoxid

50 mg (0.17 mmol) Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (5) werden in 20 ml n-Hexan wie unter 5.1. beschrieben mit Kohlenmonoxid umgesetzt. Bei der Aufarbeitung reagiert das nur IR-spektroskopisch nachweisbare Tetracarbonyl- η^3 -1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (9) vollständig wieder zu 5 zurück. $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{MnO}_4$ (316.24). IR: $\nu(\text{CO})$ 2055s , 1980s , 1964vs , 1956vs cm^{-1} .

5.4. Umsetzung von Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -1,3,6-trimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (6) mit Kohlenmonoxid

50 mg (0.17 mmol) Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -1,3,6-trimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (6) werden in 20 ml n-Hexan wie unter 5.1. beschrieben mit Kohlenmonoxid umgesetzt. Tetracarbonyl- η^3 -1,3,6-trimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (10) wird quantitativ gebildet und nach Entfernen des Lösungsmittels als blaßgelbes Öl isoliert. Anal. Gef.: C, 58.5; H, 5.9. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{MnO}_4$ (330.26) ber.: C, 58.19; H, 5.80%. IR: $\nu(\text{CO})$ 2055s , 1982s , 1966vs , 1957vs cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6 , 293 K) δ 5.46 (1, dd, 7H), 4.35 (1, s, 2H), 1.87 , 1.98 (3, s, 3, s, 1- CH_3 , 3- CH_3), 1.78 (3, s, 6- CH_3), $2.04\text{--}2.68$ (8, m, 4H, 4'H, 5H, 5'H, 8H, 8'H, 9H, 9'H) ppm.

5.5. Photoreaktion von Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (1) mit Eisessig

60 mg (0.23 mmol) Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (1) und 2 ml Eisessig werden in 100 ml n-Pentan bei 263 K 15 min mit UV-Licht bestrahlt. Hierbei entfärbt sich die anfänglich schwach gelbe Lösung, unter gleichzeitigem Ausflocken von weißem, mikrokristallinem Mangan(II)-acetat. Die Umsetzung wird IR-spektroskopisch verfolgt und die UV-Bestrahlung nach dem Verschwinden der $\nu(\text{CO})$ -Banden von 1 beendet. Die Lösung wird über Filterflocken filtriert und dreimal mit jeweils 50 ml destilliertem Wasser und zweimal mit 50 ml einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Die n-Pentan-Phase wird 2 h über MgSO_4

getrocknet und filtriert. Beim Entfernen des Lösungsmittels wird auch das Abspaltungsprodukt 1,5-cyclononadien (**11**) mitgerissen und entzieht sich somit der Isolierung.

5.6. Dicarboxyl- η^2 -1,5-cyclononadien- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-mangan (**17**)

250 mg (0.91 mmol) Tricarbonyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-mangan werden in 80 ml THF bei 253 K solange bestrahlt, bis nur noch die $\nu(\text{CO})$ -Banden von Dicarboxyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-tetrahydrofuran-mangan zu erkennen sind. Parallel werden 60 mg (0.23 mmol) Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**1**) und 2 ml Eisessig in 100 ml n-Pentan bei 263 K 15 min bestrahlt. Die Lösung wird über Filterflocken filtriert und dreimal mit jeweils 50 ml destilliertem Wasser und zweimal mit 50 ml einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Die 2 h über MgSO_4 getrocknete und filtrierte n-Pentan-Phase wird mit der THF-Lösung von Dicarboxyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-tetrahydrofuran-mangan bei 253 K vereinigt und das Gemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion ist gemäß IR-spektroskopischer Kontrolle nach 10 min beendet. Die auf ca. 5 ml eingeeengte Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur an einer Al_2O_3 -Säule mit n-Hexan bzw. n-Hexan:Ether (3:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält Tricarbonyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-mangan, aus der 2. Fraktion wird nach Entfernen des Lösungsmittels Dicarboxyl- η^2 -1,5-cyclononadien- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-mangan (**17**) in Form gelber Nadeln erhalten. Ausbeute: 47 mg (57% bez. auf **1**). Anal. Gef.: C, 68.3; H, 7.80. $\text{MnC}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_2$ (368.4), ber.: C, 68.47; H, 7.94%. IR: $\nu(\text{CO})$ 1967s, 1912s cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6 , 293 K) δ 5.66 (1, d3, 5H), 5.31 (1, d3, 6H), 2.70 (1, d3, 2H), 2.56 (2, m, 4H, 4'H), 2.32 (1, d3, 1H), 2.12 (2, m, 7H, 7'H), 1.95 (1, m, 3H), 1.89 (1, m, 9H), 1.56 (2, m, 8H, 8'H), 1.45 (1, m, 9'H), 1.19 (1, m, 3'H), 1.45 (15, s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) ppm.

5.7. Photoreaktion von Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -6-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**2**) mit Eisessig, Dicarboxyl- η^2 -6-methyl-1,5-cyclononadien- η^5 -cyclopentadienyl-mangan (**18**)

250 mg (1.23 mmol) Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-mangan werden in 80 ml THF bei 253 K solange bestrahlt, bis nur noch die $\nu(\text{CO})$ -Banden von Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-tetrahydrofuran-mangan vorhanden sind. Parallel hierzu werden 60 mg (0.22 mmol) Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -6-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**2**) und 2 ml Eisessig in 100 ml n-Pentan bei 263 K 25 min bestrahlt. Die n-Pentan-Lösung wird wie in 5.6. beschrieben vom Eisessig befreit und getrock-

net. Beide Lösungen werden bei 253 K vereinigt und die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt. Innerhalb von 4 h ändert sich die Farbe der Lösung von kirschrot nach gelb. Die Reaktionslösung wird säulenchromatographisch an Al_2O_3 mit n-Hexan bzw. n-Hexan:Ether (3:1) aufgetrennt. Die 1. Fraktion enthält Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-mangan, die 2. Fraktion ein Isomerengemisch aus Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-5-6- η -1-methyl-1,5-cyclononadien-mangan (**18A**) und Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-5-6- η -2-methyl-1,5-cyclononadien-mangan (**18B**), gelbes Öl. Ausbeute: 10 mg (14% bez. auf **2**) $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{MnO}_2$ (312.29). IR: $\nu(\text{CO})$ 1969s, 1910s cm^{-1} .

5.8. Photoreaktion von Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -5-hydroxymethyl-8-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**3**) mit Eisessig

70 mg (0.23 mmol) Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -5-hydroxymethyl-8-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**3**) und 2 ml Eisessig in 100 ml n-Pentan werden bei 253 K 20 min mit UV-Licht bestrahlt, die Reaktionslösung wird gemäß 5.5. aufgearbeitet und der Rückstand an Al_2O_3 chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird ein Gemisch aus 3-Hydroxymethyl-9-methyl-1,5-cyclononadien (**13A**) und 9-Hydroxymethyl-3-methyl-1,5-cyclononadien (**13B**) als farbloses Öl erhalten. Ausbeute: 30 mg (78% bez. auf **3**). $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (166.26). ^1H NMR (C_6D_6 , 293 K) **13A**, 0.46: δ 5.73 (1, m, 2H), 5.46 (1, m, 1H), 5.30 (1, dd, 5H), 5.09 (1, t, 6H), 3.29, 3.20 (1, dd, 1, dd, 7- CH_2OH), 2.35–1.08 (8, m, 3H, 3'H, 4H, 7H, 8H, 8'H, 9H, 9'H), 0.92 (3, d, 4- CH_3). **13B**, 0.54: δ 5.73 (1, m, 2H), 5.46 (1, m, 1H), 5.41 (1, dd, 5H), 4.95 (1, t, 6H), 3.31 (2, d, 4- CH_2OH), 2.35–1.08 (8, m, 3H, 3'H, 4H, 7H, 8H, 8'H, 9H, 9'H), 0.94 (3, d, 7- CH_3) ppm.

5.9. Umsetzung von 3-Hydroxymethyl-9-methyl-1,5-cyclononadien (**13A**) und 9-Hydroxymethyl-3-methyl-1,5-cyclononadien (**13B**) mit Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-tetrahydrofuran-mangan

30 mg (0.18 mmol) 3-Hydroxymethyl-9-methyl-1,5-cyclononadien (**13A**) und 9-Hydroxymethyl-3-methyl-1,5-cyclononadien (**13B**) werden bei 253 K einer aus 100 mg (0.5 mmol) Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-mangan gewonnenen Lösung von Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-tetrahydrofuran-mangan zugefügt, und nach dem Einengen säulenchromatographisch an Al_2O_3 aufgearbeitet. Die 1. Fraktion enthält Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-mangan, die 2. Fraktion ein Isomerengemisch aus Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-1-2- η -3-hydroxymethyl-9-methyl-1,5-cyclononadien-mangan (**19A**), Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-1-2- η -9-hydroxymethyl-3-methyl-1,5-cyclononadien-mangan

(**19B**), Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-5-6- η -3-hydroxymethyl-9-methyl-1,5-cyclononadien-mangan (**19C**) und Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-5-6- η -9-hydroxymethyl-3-methyl-1,5-cyclononadien-mangan (**19D**) als gelbes Öl. Ausbeute: 36 mg (60% bez. auf **13A/13B**). $C_{18}H_{23}MnO_3$ (342.32). IR: $\nu(\text{CO})$ 1969s, 1912s cm^{-1} . $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 293 K) **19A**, 0.30: δ 5.15 (1, dd, 5H), 4.97 (1, dd, 6H), 3.28 (2, m, 7- CH_2OH), 2.96–1.09 (10, m, 1H, 2H, 3H, 3'H, 4H, 7H, 8H, 8'H, 9H, 9'H), 1.03 (3, d, 4- CH_3), 3.90 (5, s, C_5H_5) ppm. **19B**, 0.27: δ 5.31 (1, dd, 5H), 4.77 (1, dd, 6H), 3.28 (2, m, 4- CH_2OH), 2.96–1.09 (10, m, 1H, 2H, 3H, 3'H, 4H, 7H, 8H, 8'H, 9H, 9'H), 1.00 (3, d, 7- CH_3), 3.90 (5, s, C_5H_5) ppm. **19C**, 0.23: δ 5.72 (1, m, 2H), 5.45 (1, m, 1H), 3.28 (2, m, 7- CH_2OH), 2.96–1.09 (10, m, 3H, 3'H, 4H, 5H, 6H, 7H, 8H, 8'H, 9H, 9'H), 0.94 (3, d, 4- CH_3), 3.91 (5, s, C_5H_5) ppm. **19D**, 0.20: δ 5.72 (1, m, 2H), 5.45 (1, m, 1H), 3.28 (2, m, 4- CH_2OH), 2.96–1.09 (10, m, 3H, 3'H, 4H, 5H, 6H, 7H, 8H, 8'H, 9H, 9'H), 0.95 (3, d, 7- CH_3), 3.91 (5, s, C_5H_5) ppm.

5.10. Photoreaktion von Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -5-methoxycarbonyl-8-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**4**) mit Eisessig, Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-5-6- η -3-methoxycarbonyl-9-methyl-1,5-cyclononadien-mangan (**20A**) und Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-5-6- η -9-methoxycarbonyl-3-methyl-1,5-cyclononadien-mangan (**20B**)

100 mg (0.3 mmol) Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -5-methoxycarbonyl-8-methyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**4**) und 2 ml Eisessig in 100 ml n-Pentan werden bei 253 K 20 min mit UV-Licht bestrahlt. Die Lösung wird gemäß 5.6. aufgearbeitet und bei 253 K mit einer aus 250 mg (1.23 mmol) Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-mangan gewonnenen Lösung von Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-tetrahydrofuran-mangan vereinigt und nach dem Einengen säulenchromatographisch an Al_2O_3 aufgearbeitet. Die 1. Fraktion enthält Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-mangan, die 2. Fraktion ein nicht auftrennbares Gemisch aus Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-5-6- η -3-methoxycarbonyl-9-methyl-1,5-cyclononadien-mangan (**20A**) und Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-5-6- η -9-methoxycarbonyl-3-methyl-1,5-cyclononadien-mangan (**20B**), gelbes Öl. Ausbeute: 18 mg (16% bez. auf **4**). $C_{19}H_{23}MnO_4$ (370.33). IR: $\nu(\text{CO})$ 1972s, 1912s cm^{-1} . $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 293 K) **20A**, 0.53: δ 5.42 (1, dd, 6H), 5.25 (1, dd, 5H), 4.30–1.19 (10, m, 1H, 2H, 3H, 3'H, 4H, 7H, 8H, 8'H, 9H, 9'H), 3.37 (3, s, 7- COOCH_3), 0.92 (3, d, 4- CH_3), 3.85 (5, s, C_5H_5) ppm. **20B**, 0.47: δ 5.91 (1, dd, 5H), 4.95 (1, dd, 6H), 4.30–1.19 (10, m, 1H, 2H, 3H, 3'H, 4H, 7H, 8H, 8'H, 9H, 9'H), 3.37 (3, s, 4- COOCH_3), 0.97 (3, d, 7- CH_3), 3.85 (5, s, C_5H_5) ppm.

5.11. Photoreaktion von Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**5**) mit Eisessig, Dicarbonyl- η^5 -2,9-dimethyl-1,5-cyclononadien- η^5 -cyclopentadienyl-mangan (**21**)

60 mg (0.2 mmol) Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -1,3-dimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**5**) und 2 ml Eisessig werden in 100 ml n-Pentan bei 263 K 30 min bestrahlt. Die Lösung wird gemäß 5.6. aufgearbeitet und mit einer aus 250 mg (1.23 mmol) Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-mangan gewonnenen Lösung von Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-tetrahydrofuran-mangan vereinigt. Nach Erreichen von Raumtemperatur wird noch 15 min auf 333 K erwärmt und säulenchromatographisch an Al_2O_3 aufgearbeitet. Die 1. Fraktion enthält Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-mangan, die 2. Fraktion Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- η^2 -2,9-dimethyl-1,5-cyclononadien-mangan (**21**), gelbe Kristalle. Ausbeute: 26 mg (38% bez. auf **5**). Anal. Gef.: C, 65.9; H, 7.00. $\text{MnC}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_2$ (326.32) ber.: C, 66.25; H, 7.11%. IR: $\nu(\text{CO})$ 1967s, 1910s cm^{-1} . $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 293 K) δ 4.62 (1, d, 1H), 3.51 (1, d3, 5H), 3.29 (1, d3, 6H), 2.60 (1, d3, 4H), 2.48 (1, m, 9H), 2.33 (1, d3, 7H), 2.17 (1, dd, 3H), 1.88 (1, dd, 3'H), 1.57 (3, s, 2- CH_3), 1.49 (1, dt, 8H), 1.29 (1, dt, 8'H'), 1.14 (1, td, 7'H), 0.95 (1, dd, 4'H), 0.86 (3, d, 9- CH_3), 4.41 (5, s, C_5H_5) ppm.

5.12. Photoreaktion von Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -1,3,6-trimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**6**) mit Eisessig

120 mg (0.4 mmol) Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -1,3,6-trimethyl-2,6-cyclononadien-1-yl-mangan (**6**) und 2 ml Eisessig in 100 ml n-Pentan werden bei 233 K mit UV-Licht bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wird gemäß 5.5. aufgearbeitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt eine Mischung von 1,5,7-Trimethyl-1,5-cyclononadien (**16A**) und 2,5,7-Trimethyl-1,5-cyclononadien (**16B**) als farbloses Öl. Ausbeute: 56 mg (85% bez. auf **6**). $C_{12}H_{20}$ (164.29). $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 293K) **16A**, 0.56: δ 5.19 (1, dd, 2H), 4.84 (1, d, 6H), 2.22–1.12 (9, m, 3H, 3'H, 4H, 4'H, 7H, 8H, 8'H, 9H, 9'H), 1.72 (6, s, 1,5- CH_3), 0.96 (3, d, 7- CH_3). **16B**, 0.44: δ 5.50 (1, t, 1H), 4.83 (1, d, 6H), 2.22–1.12 (9, m, 3H, 3'H, 4H, 4'H, 7H, 8H, 8'H, 9H, 9'H), 1.70 (6, s, 2,5- CH_3), 0.86 (3, d, 7- CH_3) ppm.

Dank

Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie.

Literatur

- 1 C. G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.*, 26 (1986) 297.
- 2 C. G. Kreiter und K. Lehr, in H. Yersin und A. Vogler (eds.),

- Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987, 225.
- 3 C. G. Kreiter, K. Lehr, M. Leyendecker, W. S. Sheldrick und R. Exner, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 3.
 - 4 C. G. Kreiter und K. Lehr, *J. Organomet. Chem.*, 406 (1991) 159.
 - 5 C. G. Kreiter, K. Lehr und G. Heeb, *Z. Naturforsch., Teil B*, 46 (1991) 941.
 - 6 C. G. Kreiter und K. Lehr, *Z. Naturforsch., Teil B*, 46 (1991) 1377.
 - 7 J. Coops, H. van Kamp, W. A. Lambregts, J. Visser und H. Dekker, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, 79 (1960) 1226.
 - 8 J. D. Dunitz und V. Prelog, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 896.
 - 9 R. F. Bryan und J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, 43 (1960) 3.
 - 10 E. Huber-Buser und J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, 43 (1960) 760.
 - 11 R. A. Raphael, *Proc. Chem. Soc.*, (1962) 97.
 - 12 J. Sicher, *Prog. Stereochemistry*, 3 (1962) 202.
 - 13 A. C. Cope, M. M. Martin, M. A. McKervey, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 20 (1966) 119.
 - 14 E. L. Eliel, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1966.
 - 15 B. Nicholls und M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, (1959) 551.
 - 16 L. A. Paquette, J. M. Photis und R. P. Micheli, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7899.
 - 17 C. G. Kreiter und E. Michels, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 59.
 - 18 W. Grimme, *Chem. Ber.*, 100 (1967), 113.
 - 19 C. G. Kreiter, E. Michels und H. Kurz, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) 249.
 - 20 C. G. Kreiter und H. Kurz, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1494.
 - 21 E. Michels, W. S. Sheldrick und C. G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 964.
 - 22 C. G. Kreiter, E. Michels und J. Kaub, *Z. Naturforsch., Teil B*, 41 (1986) 722.
 - 23 C. G. Kreiter, E. Michels und J. Kaub, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 221.
 - 24 R. Chauvin, *J. Organomet. Chem.*, 387 (1990) C 1.
 - 25 B. F. G. Johnson, J. Lewis und S. W. Tam, *Tetrahedron Lett.*, 43 (1974) 3793.
 - 26 L. Watts, J. D. Fitzpatrick und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3253.
 - 27 J. C. Barborak, L. Watts und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1328.
 - 28 D. J. Ehntholt und R. C. Kerber, *J. Organomet. Chem.*, 38 (1972) 139.
 - 29 L. A. Paquette, S. V. Ley, M. J. Broadhurst, D. Truesdell, J. Fayos und J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 2943.
 - 30 A. J. Birch, K. B. Chamberlain, M. A. Haas und D. J. Thompson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1973) 1882.
 - 31 A. J. Birch, K. B. Chamberlain und D. J. Thompson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1973) 1900.
 - 32 Y. Shvo und E. Hazum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 336.
 - 33 M. Franck-Neumann und D. Martina, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 1759.
 - 34 M. F. Semmelhack und G. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1675.
 - 35 M. F. Semmelhack, G. R. Clark, R. Farina und M. Saeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 217.
 - 36 J. C. Boutonnet, L. Mordenti, E. Rose, O. Le Martret und G. Precigoux, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) 147.
 - 37 W. R. Jackson, I. D. Rae, M. G. Wong, M. F. Semmelhack und J. L. Garcia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1359.
 - 38 M. F. Semmelhack, J. L. Garcia, D. Cortes, R. Farina, R. Hong und B. K. Carpenter, *Organometallics*, 2 (1983) 467.
 - 39 B. Ohlsson und C. Ullenius, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 35.
 - 40 B. Ohlsson, C. Ullenius, S. Jagner, C. Grivet, E. Wenger und E. P. Kündig, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) 243.
 - 41 A. J. Pearson und M. N. I. Khan, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 3507.
 - 42 A. J. Pearson, M. N. I. Khan, J. C. Clardy und H. Cun-heng, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 2748.
 - 43 A. J. Pearson und M. N. I. Khan, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 1407.
 - 44 S. G. Davies, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) C5.
 - 45 M. Franck-Neumann, M. P. Heitz und D. Martina, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 1615.
 - 46 M. Franck-Neumann, M. Sedrati und M. Mokhi, *Angew. Chem.*, 98 (1986), 1138; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 1131.
 - 47 M. Franck-Neumann, D. Martina und F. Brion, *Angew. Chem.*, 90 (1978), 736; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 690.
 - 48 M. Franck-Neumann und F. Brion, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 736; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 688.
 - 49 M. Franck-Neumann, *Pure Appl. Chem.*, 55 (1983) 1715.
 - 50 Y. K. Chung, P. G. Williard und D. A. Sweigart, *Organometallics*, 1 (1982) 1053.
 - 51 A. J. Pearson, P. R. Bruhn und J. C. Richards, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 387.
 - 52 E. O. Fischer und M. Herberhold, *Essays in Coordination Chemistry*, Birkhäuser Verlag, Basel 1965 pp. 259–305.
 - 53 M. Herberhold und C. R. Jablonski, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 767.
 - 54 R. J. Angelici und W. Loewen, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 682.
 - 55 I. B. Benson, S. A. R. Knox, R. F. D. Stansfield und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 404.
 - 56 H. G. Alt, M. Herberhold, C. G. Kreiter und H. Strack, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 491.
 - 57 M. Herberhold, G. O. Wiedersatz und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 104 (1976) 209.
 - 58 ALCHEMY III-1992, Programm für IBM Personal Computer, Tripos Associates, Inc.