

Photochemische Reaktionen von Übergangsmetall–
Organyl-Komplexen mit Olefinen
XI[☆]. Photochemisch induzierte C–C-Verknüpfung von
Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-mangan
mit 1-Dimethylamino-2-propin—Synthese eines
 η^5 -7-Dimethylamino-*N*-2,4-heptadien-1-yl-Chelatkomplexes^{☆☆}

Cornelius G. Kreiter^{*}, Ernst-Christian Koch, Walter Frank, Guido J. Reiß

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern, Deutschland

Eingegangen den 24. Juni 1994; in revidierter Form den 16. August 1994

Abstract

UV irradiation of tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-manganese (**2**) in THF at 208 K yields solvent-stabilized dicarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-tetrahydrofurane-manganese (**3**), which reacts in situ with two equivalents of 1-dimethylamino-2-propyne (**4**) to dicarbonyl-1-5- η -2,4-dimethyl-(6-dimethylaminomethyl-*N*)-10-dimethylamino-deca-2,4,6,8-tetraen-1-yl-manganese (**5**). The crystal and molecular structure was determined by an X-ray diffraction analysis. Complex **5** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$, $a = 1109.9(2)$ pm, $b = 836.0(2)$ pm, $c = 2156.9(4)$ pm, $\beta = 93.23(3)^\circ$, $V = 1.9982(7)$ nm³, $Z = 4$. Complex **5** was also studied in solution by IR and NMR spectroscopy. A possible formation mechanism of **5** will be discussed.

Zusammenfassung

UV-Bestrahlung von Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-mangan (**2**) in THF bei 208 K liefert solvensstabilisiertes Dicarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-tetrahydrofuran-mangan (**3**), welches in situ mit zwei Äquivalenten 1-Dimethylamino-2-propin (**4**) zu Dicarbonyl-1-5- η -2,4-dimethyl-(6-dimethylaminomethyl-*N*)-10-dimethylamino-deca-2,4,6,8-tetraen-1-yl-mangan (**5**) reagiert. Seine Kristall- und Molekülstruktur wurde durch eine Röntgenbeugungsanalyse bestimmt. Komplex **5** kristallisiert in der monoclinen Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1109.9(2)$ pm, $b = 836.0(2)$ pm, $c = 2156.9(4)$ pm, $\beta = 93.23(3)^\circ$, $V = 1.9982(7)$ nm³, $Z = 4$. Komplex **5** wurde auch in Lösung IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Ein möglicher Bildungsmechanismus von **5** wird diskutiert.

Keywords: Manganese; Pentadienyl; Photochemistry; Aminoalkyne; C–C-coupling

1. Einleitung

Übergangsmetall-Komplexe mit η^5 -Pentadienyl-Liganden zeigen im Gegensatz zu η^5 -Cyclopentadienyl-Verbindungen gegenüber vielerlei Substraten Reaktionen, durch die der Pentadienyl-Ligand auf unterschiedliche Weise verändert wird. In diesem Zusammenhang sei auf die thermischen Reaktionen von η^5 -

[☆] X. Mitteilung siehe Lit. [1].

^{☆☆} Herrn Prof. Dr. Ekkehard Lindner zum 60. Geburtstag gewidmet.

^{*} Corresponding author.

Pentadienyl-Komplexen mit Aminen [2], Nitrilen [3], Iminen, Ketonen, Isocyaniden [4], Phosphanen [5] und Carbonyl-Liganden [6] hingewiesen. Alkine addieren an η^5 -Pentadienyl-titan-Komplexen unter Ringbildung [7]. Alkylhalogenide reagieren mit η^3 -Pentadienyl-nickel-Komplexen zu Dienen [8]. Bei photochemischer Aktivierung ergeben Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadien-1-yl-mangan (1) oder Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-mangan (2) mit Dienen bei UV-Bestrahlung durch formale [5 + 4]-Cycloaddition Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cylononadien-1-yl-mangan Komplexe [9–14]. Dagegen reagieren unter ähnlichen Bedingungen Alkine nicht unmittelbar mit 1 oder 2 [1,15]. Wird jedoch 2 in Donor-Solventien wie Diethylether oder Tetrahydrofuran bei 208 K bestrahlt, so entstehen reaktive Dicarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-solvens-mangan-Komplexe, die weiter thermisch mit Alkinen umgesetzt werden können. Tragen diese elektronenziehende Substituenten, so reagieren sie in einer formalen [5,2] Cycloaddition zu entsprechend substituierten η^5 -Cycloheptadienyl-mangan-Komplexen [1,15]. Im Unterschied zu den Photoreaktionen von 1 oder 2 mit konjugierten Dienen, die bevorzugt [11,16] zu Komplexen mit cyclischen Liganden führen, ergeben die thermischen Umsetzungen von Dicarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-solvens-mangan mit donor-substituierten Alkinen auch Mangan-Komplexe mit acyclischen Liganden [17].

Tabelle 1
Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) der Nichtwasserstoffatome von 5

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mn(1)	0.7453(1)	0.2535(1)	0.0031(1)	42(1)
O(11)	0.7068(3)	-0.0887(4)	0.0237(1)	89(2)
O(12)	0.9521(3)	0.2609(5)	0.0945(1)	86(1)
N(1)	0.8576(3)	0.2251(4)	-0.0759(1)	48(1)
N(2)	0.1868(3)	0.0880(4)	-0.2624(1)	53(1)
C(1)	0.5897(4)	0.2393(7)	0.0586(2)	56(2)
C(2)	0.6454(4)	0.3871(5)	0.0664(2)	50(1)
C(3)	0.6663(4)	0.4901(5)	0.0157(2)	48(2)
C(4)	0.6556(3)	0.4527(5)	-0.0474(2)	44(1)
C(5)	0.6132(3)	0.3001(5)	-0.0697(2)	42(1)
C(6)	0.6538(3)	0.2339(6)	-0.1284(2)	44(1)
C(7)	0.5859(4)	0.1520(5)	-0.1708(2)	50(1)
C(8)	0.4570(4)	0.1276(5)	-0.1703(2)	55(2)
C(9)	0.3880(4)	0.0451(6)	-0.2112(2)	61(2)
C(10)	0.2552(5)	0.0263(7)	-0.2076(2)	67(2)
C(11)	0.7260(4)	0.0466(5)	0.0127(2)	54(2)
C(12)	0.8704(4)	0.2586(6)	0.0578(2)	53(1)
C(13)	0.8991(4)	0.0560(5)	-0.0798(2)	73(2)
C(14)	0.9659(4)	0.3282(6)	-0.0724(2)	81(2)
C(15)	0.2039(4)	0.2581(6)	-0.2695(2)	76(2)
C(16)	0.0591(3)	0.0516(6)	-0.2587(2)	81(2)
C(21)	0.6891(4)	0.4432(5)	0.1309(2)	78(2)
C(41)	0.6957(4)	0.5844(5)	-0.0904(2)	63(2)
C(61)	0.7870(3)	0.2607(6)	-0.1359(2)	47(1)

Nachfolgend soll über die Photoreaktion von 2 in Tetrahydrofuran zu Dicarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-tetrahydrofuran-mangan (3) und dessen weitere Umsetzung mit 1-Dimethylamino-2-propin (4) berichtet werden.

2. Ergebnisse

Die UV-Bestrahlung von 2 bei 208 K in Tetrahydrofuran ergibt karminrotes, thermolabiles und nur in Lösung haltbares 3 [1]. Wird eine frisch erzeugte Lösung des Solvenskomplexes 3 mit einem Überschuß 4 versetzt und im Stickstoffstrom auf Raumtemperatur erwärmt, so wird das koordinierte THF durch zwei Moleküle 4 verdrängt und es entsteht durch zweimalige CC-Verknüpfung und eine 1,5-H-Verschiebung Dicarbonyl-1-5- η -2,4-dimethyl-(6-dimethylaminomethyl-*N*)-10-dimethyl-amino-deca-2,4,6,8-tetraen-1-yl-mangan (5), das aus einem *n*-Pentan/Diethylether Gemisch bei 258 K in Form rubinroter, monokliner Tafeln auskristallisiert. Als Nebenprodukt wurde in geringen Mengen ein weiterer Dicarbonyl-Komplex anhand der νCO -Banden IR-spektroskopisch nachgewiesen.

3. Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{-N})]$ (5)

$[\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{-N})]$ (5) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellkonstanten $a = 1109.9(2)$ pm, $b = 836.0(2)$ pm, $c = 2156.9(4)$ pm, $\beta = 93.23(3)^\circ$. Die Lageparameter der Atome sind in Tabelle 1, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2 und die röntgenographischen Daten in Tabelle 3 angegeben. Abb. 1. zeigt eine ORTEP-Projektion der Molekülstruktur von 5.

Die Koordinationssphäre von Komplex 5 kann als verzerrt pseudo-tetraedrisch aufgefaßt werden, wenn dem 1-5- η -2,4-Dimethyl-(6-dimethylaminomethyl-*N*)-10-dimethylamino-deca-2,4,6,8-tetraen-1-yl-Ligand formal zwei Positionen im Koordinationspolyeder zugewiesen werden. Eine Position wird durch eine C(1)–C(5) umfassende, annähernd planare Pentadienyl-Einheit (gewichtete Standardabweichung = 4.1 pm) die andere durch N(1) der 6-Dimethylaminomethyl-Gruppe besetzt. Das Zentralatom ist 152.0 pm von dieser Ebene und 159.5(5) pm von M(5) (M(5) Schwerpunkt von C(1)–C(5)) entfernt. An Mn(1) betragen die Winkel zwischen M(5) und N(1), C(11), C(12) um 120° , zwischen N(1), C(11), C(12) etwas mehr als 90° . Die Linie Mn(1)–M(5) schneidet die Ebene C(1)–C(5) mit 72.4° . Die Mn(1)–C-Bindungsabstände der Pentadienyl-Einheit liegen zwischen 212.3(3) pm und 219.7(4) pm. Während das terminale C-Atom C(5) mit 212.3(3) pm einen für Pentadienylmangan-Verbindun-

Tabelle 2
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von 5

Bindungslängen (pm)			
Mn(1)–N(1)	218.6(3)	C(6)–C(7)	133.2(6)
Mn(1)–C(1)	215.5(4)	C(6)–C(61)	151.9(7)
Mn(1)–C(2)	211.5(5)	C(61)–N(1)	150.1(4)
Mn(1)–C(3)	218.4(7)	C(7)–C(8)	143.9(8)
Mn(1)–C(4)	220.1(5)	C(8)–C(9)	132.8(8)
Mn(1)–C(5)	212.4(4)	C(9)–C(10)	148.8(9)
Mn(1)–C(11)	172.6(7)	C(10)–N(2)	146.7(6)
Mn(1)–C(12)	174.5(4)	Mn(1)–M(5)	159.3(6)
C(1)–C(2)	137.4(11)	N(1)–C(13)	148.5(9)
C(2)–C(3)	143.5(7)	N(1)–C(14)	146.9(8)
C(2)–C(21)	151.0(5)	N(2)–C(15)	143.1(10)
C(3)–C(4)	138.8(4)	N(2)–C(16)	145.2(7)
C(4)–C(5)	142.5(9)	C(11)–O(11)	120.4(9)
C(4)–C(41)	152.3(7)	C(12)–O(12)	118.9(5)
C(5)–C(6)	148.5(5)	C(1)–C(5)	284.1(4)
Bindungswinkel (°)			
M(5)–Mn(1)–N(1)	124.0(4)	C(3)–C(4)–C(5)	122.7(7)
M(5)–Mn(1)–C(11)	121.2(4)	C(4)–C(5)–C(6)	121.4(7)
M(5)–Mn(1)–C(12)	123.5(4)	C(5)–C(6)–C(7)	126.7(7)
N(1)–Mn(1)–C(11)	93.6(3)	C(6)–C(7)–C(8)	125.7(8)
N(1)–Mn(1)–C(12)	94.0(3)	C(7)–C(8)–C(9)	126.9(9)
C(11)–Mn(1)–C(12)	92.1(4)	C(8)–C(9)–C(10)	123.7(9)
C(5)–Mn(1)–N(1)	80.8(3)	C(9)–C(10)–N(2)	113.0(9)
Mn(1)–N(1)–C(61)	111.0(5)	C(13)–N(1)–C(14)	107.3(7)
N(1)–C(61)–C(6)	110.0(7)	C(15)–N(2)–C(16)	109.8(7)
C(61)–C(6)–C(5)	111.8(7)	Mn(1)–C(11)–O(11)	173.7(8)
C(6)–C(5)–Mn(1)	109.5(5)	Mn(1)–C(12)–O(12)	179.4(8)
C(1)–C(2)–C(3)	123.1(8)	C(3)–M(5)–Mn(1)	109.1(8)
C(2)–C(3)–C(4)	126.7(8)		

gen normalen Abstand [18,19] zum Mangan aufweist, sind die Mn–C-Bindungsabstände der Atome C(3) und C(4) mit 218.7(5) pm und 219.7(4) pm deutlich aufgeweitet. Der aus C(5), C(6), C(61), N(1) und Mn bestehende Chelatring ist entlang C(5), C(61) gefaltet. Die beiden Ebenen schließen einen Diederwinkel von 141.0° ein. C(6) ist von der Ebene C(5), C(61), N(1) und Mn (gewichtete Standardabweichung = 2.0 pm) 51.9 pm entfernt. Die Pentadienyl-Einheit ist als Folge der

Chelatisierung gegenüber der Mn(CO)₂N-Gruppe verdreht, was an den Torsionswinkeln N(1)–Mn–M(5)–C(3) = 81.7°, C(11)–Mn–M(5)–C(3) 158.0° und C(12)–Mn–M(5)–C(3) 40.8° abzulesen ist, die um etwa 20° von den Idealwerten –60°, 180° und 60° abweichen. Diese bevorzugte Einstellung von Pentadienyl-Systemen wurde an Tricarbonyl-1-syn-(1',2'-dihydro-2'-oxo-1'-oxa-azulen-3'-yl)-η⁵-pentadienyl-mangan [20,21], an η⁵-Pentadienyl-mangan-Komplexen mit dreizähligen Triphosphan-Liganden [19], aber auch an dem verwandten Tricarbonyl-η⁵-cyclohexadienyl-mangan [22] sowie an trans-μ-η^{5:5}-Azulen-hexacarbonyl-dimangan [23] nachgewiesen. Die C(6)–C(9) umfassende Dien-Einheit der Kohlenstoffkette ist *s-trans* konfiguriert und spannt eine Ebene (gewichtete Standardabweichung = 0.5 pm) auf, von der C(5) 16.3 pm, C(61) 8.6 pm und C(10) 0.4 pm entfernt sind.

4. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren

Das ¹H-NMR-Spektrum von 5 (Abb. 2) zeigt 16 Signale mit den Intensitäten 1:1:1:1:1:1:1:3:3:6:3:3:1:1:1, die mit der röntgenographisch ermittelten Molekülstruktur in Einklang sind. Von den insgesamt fünf Singulets ist das Signal mit sechsfacher Intensität bei δ 2.20 ppm der Dimethylaminogruppe an 10-C, die Signale dreifacher Intensität bei δ 2.45, 2.75 ppm der an das Mangan gebundenen 6-Dimethylaminomethylgruppe und die bei δ 1.94, 2.11 ppm den Methylgruppen in 2- und 4-Position zuzuordnen. Vier wenig aufgespaltene Signale einfacher Intensität bei δ 0.23 (1.7 Hz), 1.45 (1.7, 1.7 Hz), 1.68 (1.7 Hz), 6.25 (1.7, 1.7 Hz) ppm bilden ein schwach gekoppeltes 4-Spin-System. Sie erscheinen in Bereichen, die charakteristisch für substituierte η⁵-Pentadienyl-Liganden sind [11,24,25] und entsprechen 5Z–H, 1Z–H, 1E–H und 3-H. Wie in 2 sind die Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen diesen Protonen und auch zwischen 2-CH₃

Tabelle 3
Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 5

Summenformel	C ₁₉ H ₂₉ MnN ₂ O ₂	Strahlung	Mo–Kα
M(C ₁₉ H ₂₉ MnN ₂ O ₂)	372.39 g · mol ⁻¹	Wellenlänge (pm)	71.073
Kristallsystem	monoklin	Monochromator	Graphitkristall
Raumgruppe	P2 ₁ /c	2θ-Meßbereich	2.0–50.0°
a	1109.9(2) pm	Scan-Methode	ω
b	836.0(2) pm	gemeßene Reflexe	6787
c	2156.9(4) pm	unabhängige Reflexe	5053 (R _{int} = 2.07%)
β	93.23(3)°	beobachtete Reflexe	2443 (F > 3.5σ(F))
V	1.9982(7) nm ³	Absorptionskorrektur	empirisch (ψ-Scan-Methode)
Z	4	Parameterzahl	271
ρ(ber)	1.238 g · cm ⁻³	R	5.49
Kristallgröße (mm)	0.3 × 0.2 × 0.7	wR	3.34
Meßtemperatur (K)	291	Wichtungsschema	w ⁻¹ = σ ² (F) + 0.0000F ²
Absorptionskoeffizient	0.673 mm ⁻¹		

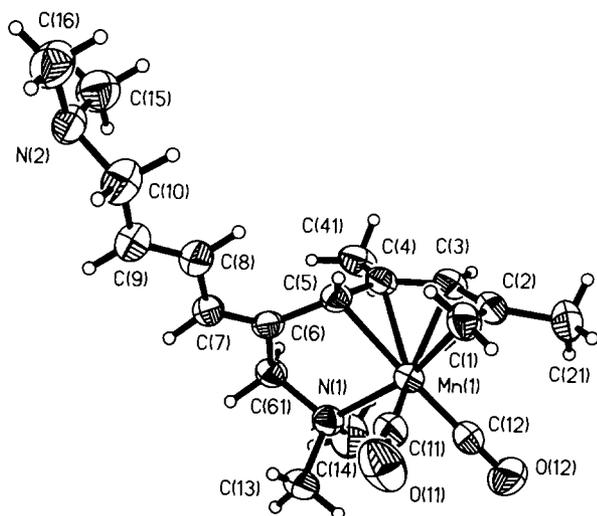


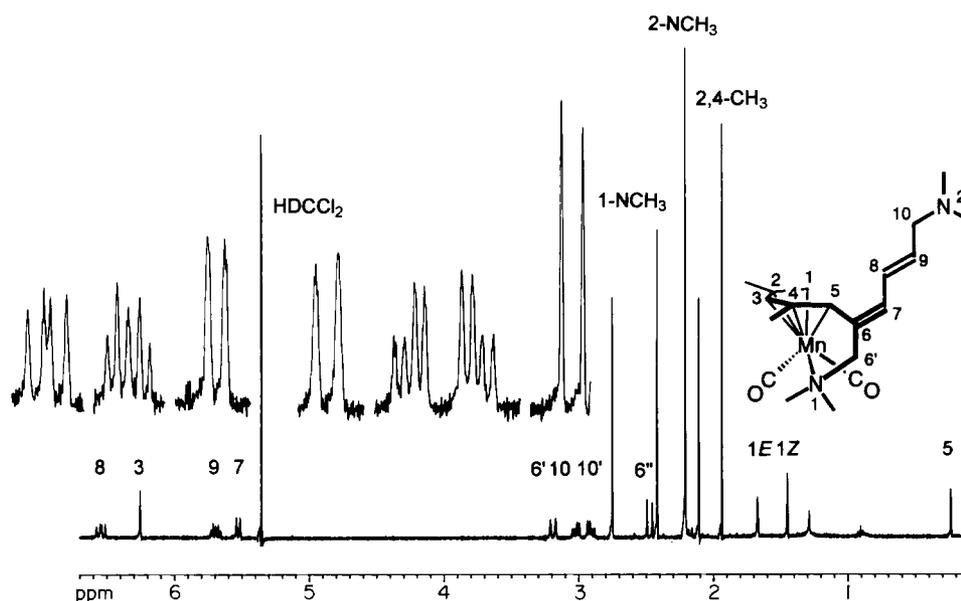
Abb. 1. ORTEP-Projektion von 5.

sowie 4 CH₃ klein und werden nur teilweise aufgelöst. Ein AB-System bei δ 2.45 (15.1 Hz), 3.20 (15.1 Hz) ppm entspricht den Methylenprotonen der 6-Dimethylaminomethyl-Gruppe. Die verbleibenden fünf Signale bei δ 6.55 (15.2, 10.9 Hz), 5.69 (15.2, 7.2, 6.9 Hz) 5.52 (10.9 Hz), 3.02 (13.5, 6.9 Hz), 2.92 (13.5, 7.2 Hz) ppm sind den olefinischen Protonen 8-H, 9-H, 7-H, sowie den Methylenprotonen 10-H und 10'-H zuzuordnen. Auffällig ist die mit 10.9 Hz recht große ³J-Kopplung zwischen 7-H und 8-H, die eine Bevorzugung der *s-trans*-Konformation der 6-C bis 9-C umfassenden Dien-Einheit auch in Lösung anzeigt. Die übrigen Kopplungskonstanten liegen im typischen Bereich acyclischer konjugierter Diene.

Das ¹³C-NMR-Spektrum von 5 zeigt die erwarteten fünf Quartetts, drei Tripletts, fünf Dubletts und fünf Singulets. Chemische Verschiebung und ¹J-Kopplungen (in Hertz, in runden Klammern) erlauben eine sichere Zuordnung zu den einzelnen Positionen. Die 10-Dimethylaminogruppe liefert bei δ 45.18 (139) ein Quartett mit etwa doppelter Intensität. Von den restlichen vier Quartetts sind die bei δ 60.94 (142), 56.52 (139) ppm den Methyl-Kohlenstoffen der an das Mangan koordinierten 6-Dimethylaminomethyl-Gruppe, die Quartetts bei δ 26.22 (127), 24.21 (130) ppm den Methylgruppen 2-CH₃ und 4-CH₃ zuzuordnen. Für die nicht koordinierten olefinischen Kohlenstoffe 6-C–9-C werden ein Singulett bei δ 142,68 ppm und drei Dubletts bei δ 129,73 (153), 129.12 (152), 115.73 (163) ppm erhalten. Die Singulets der koordinierten quartären Kohlenstoffe 2-C und 4-C treten bei δ 114.35 und 92.57 ppm in Resonanz. Das Dublett bei δ 104.08 (161) ppm ist dem zentralen Dienylkohlenstoff 3-C zuzuordnen. Für 5-C wird ein Dublett bei δ 59.06 (164) ppm erhalten. Die Methylen-Kohlenstoffe 10-C und 1'-C ergeben Tripletts bei δ 62.16 (133) und 70.85 (138) ppm, das Tripletts des terminalen Kohlenstoffatoms 1-C erscheint bei δ 50.67 (153) ppm. Bei δ 235.65, 228.39 ppm werden die Singulets der beiden chemisch unterschiedlichen Carbonylgruppen beobachtet.

5. Diskussion

Obgleich Carbonyl-mangan-Komplexe mit Amino- bzw. Phosphano-cyclopentadienyl-Chelatliganden

Abb. 2. ¹H-NMR-Spektrum von 5 in Methylenchlorid-d₂.

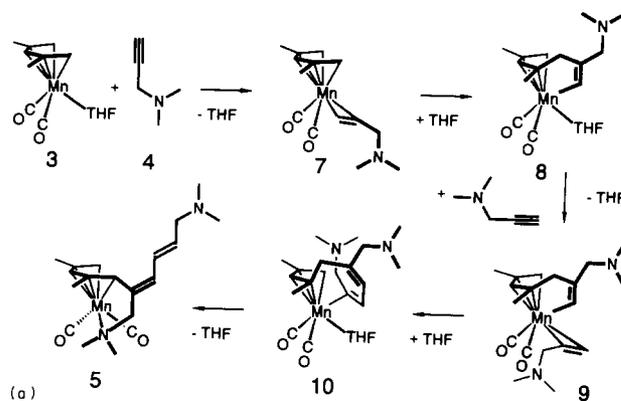
schon seit längerer Zeit bekannt sind [26–28] wurden bislang analoge Komplexe mit acyclischen Amino- bzw. Phosphano-pentadienyl-Chelatliganden nicht beschrieben. Umsetzungen von Tricarbonyl- η^5 -pentadienyl-mangan (1) mit sekundären Aminen und Phosphanen führen unter Addition an den Pentadienyl-Liganden zu η^3 -Amino- bzw. Phosphino-pentenyl-mangan-Komplexen [2,5].

Komplex 2 spaltet bei UV-Bestrahlung in THF bei 208 K einen CO-Ligand ab. Der entstehende 16-Elektronenkomplex (6) stabilisiert sich durch Koordination eines THF-Moleküls zum roten Solvenskomplex (3). Beim Erwärmen der Lösung von 3 auf Raumtemperatur wird durch Dismutation unter teilweiser Zersetzung Komplex 2 zurückgebildet.

Überschüssiges 4 verdrängt als stärkerer Donor-Ligand aus 3 das THF. Dabei kann 4 entweder über den Amino-Stickstoff oder die CC-Dreifachbindung an das Mangan koordiniert werden (7). Für eine primäre Koordination über den Amino-Stickstoff und eine nachfolgende Umlagerung in 7 spricht die Reaktion von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{THF})]$ mit 4 in THF bei 278 K. IR-spektroskopisch wurde ein Amin-Komplex als Zwischenstufe nachgewiesen, der sich leicht in den 7 entsprechenden Alkin-Komplex $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}]$ umlagert [29]. Durch CC-Verknüpfung von 2-C des 1-Dimethylamino-2-propin-Liganden an 5-C des Pentadienyl-Systems resultiert intermediär ein 16-Elektronen-Komplex, der durch Koordination eines Moleküls THF stabilisiert werden kann (8). Vergleichbare CC-Verknüpfungen zwischen Alkinen und η^4 - bzw. η^3 -koordinierten Liganden wurden an Bis(η^5 -cyclopentadienyl)- η^4 -isopren-zirkon [30–33] sowie Bis(η^3 -allyl)-bis(trimethylphosphan)chrom nachgewiesen [34,35]. An 8 verdrängt erneut ein Molekül 4 den THF-Liganden (9). Die zweite CC-Verknüpfung erfolgt offenbar zwischen 7-C des 2,4-Dimethyl-6-dimethylaminomethyl-1,3,6-heptatrien-7-yl- und 1-C des 1-Dimethylamino-2-propin-Liganden (10), da in 5 die beiden 1-Dimethylamino-2-propin-Moleküle Kopf-Kopf verknüpft sind. Die Kettenfortpflanzung bei der Ziegler-Natta Polymerisation wird mit einer ähnlichen CC-Verknüpfung erklärt [36]. Auch in 10 dürfte ein THF-Molekül den 16-Elektronen-Komplex stabilisieren. Eine 1,5-H-Verschiebung bei gleichzeitiger Lösung der 9-C-Mn-Bindung und Knüpfung der 5-C-Mn-Bindung und die Verdrängung von THF durch 1-N ergibt schließlich das Endprodukt 5.

6. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer trockenen Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Phosphorpentoxid



Schema 1.

(*n*-Pentan), Natrium/Benzophenon (Diethylether) und Kalium (THF) absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Aluminiumoxid für die Säulenchromatographie (Macherey-Nagel GmbH und Co KG, Düren) wurde bei 413 K im Hochvakuum ausgeheizt und mit 5% stickstoffgesättigtem Wasser desaktiviert.

Die Photoreaktionen wurden in einer mit Aluminiumfolie ummantelten kühlbaren Duranglasapparatur (350 ml) mit einer Quecksilbertauchlampe TQ 150 (Noblelight) als UV-Quelle durchgeführt. Zur Kühlung des Photoreaktors und der Chromatographiesäule wurde ein Kryostat SK 30D (Lauda) mit Methanolfüllung verwendet.

Die C–H–N-Werte wurden mit einem Microanalyzer Modell 240 (Perkin Elmer) bestimmt. IR-Spektren wurden an THF-Lösungen in CaF_2 -Küvetten der Schichtdicke 0,2 mm mit einem Gitterspektrometer Modell 297 (Perkin Elmer) im Bereich zwischen 2100 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} aufgenommen. ^{13}C - und ^1H -NMR-Messungen wurden an einem Bruker AMX 400 (400,13; 100,6 MHz) durchgeführt. Für Massenspektren wurde ein Finnigan MAT 90 eingesetzt.

Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-mangan (2) wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift synthetisiert [37], 1-Dimethylamino-2-propin (Aldrich, 97%) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

6.1. Photoreaktion von 2 in Tetrahydrofuran

350 mg (1,49 mmol) 2 wurden in 350 ml THF gelöst, die Lösung auf 208 K abgekühlt und 80 Min unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstroms bestrahlt. Die Lösung ändert während der Bestrahlung die Farbe von zitronengelb nach karminrot. Die IR-spektroskopische Untersuchung zeigt zwei Banden bei 1931 und 1857 cm^{-1} für den Komplex Dicarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-tetrahydrofuran-mangan (3).

6.2. Umsetzung von Dicarboxyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-tetrahydrofuran-mangan (3) mit 1-Dimethylamino-2-propin (4)

In eine aus 350 mg (1.49 mmol) **2** frisch synthetisierte Lösung des Solvenskomplexes **3** werden bei 208 K 2 ml (1.5 g, 18 mmol) **4** einpipettiert, anschließend wird im Stickstoffstrom auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung verfärbt sich von karminrot nach leuchtend orange. Die Reaktionslösung wird über Filterflocken abgossen und am Hochvakuum eingengt. Der rote, ölige Rückstand wird mehrfach mit *n*-Pentan eluiert und das Eluat auf 2 ml eingengt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung liefert zwei Fraktionen.

(a) Fraktion (*n*-Pentan): **2**.

(b) Fraktion (*n*-Pentan/Diethylether, 10:1): Dicarboxyl-1-5- η^5 -2,4-dimethyl-(6-dimethylaminomethyl-*N*)-10-dimethylamino-deca-2,4,6,8-tetraen-1-yl-mangan (**5**), rubinrote Täfelchen.

Ausbeute: 194 mg (35% bez. auf **2**). Gef. C, 61.8; H, 8.1; N, 7.5. C₁₉H₂₉MnN₂O₂ (372.39) ber. C, 61.28; H, 7.85; N, 7.5%. MS: *m/z* 371.8 [M⁺/14.08%], 327.9 [M⁺-C₂H₆N/9.02%], 315.9 [M⁺-2CO/55.57%], 218 [M⁺-C₅H₇MnO₂/8%], 173 [M⁺-C₇H₁₄MnNO₂/100%], 97.9 [M⁺-C₁₇H₂₄NO₂/75%], 77 [M⁺-C₁₃H₂₄MnN₂O₂/38.36%]. IR: 1938 (vs), 1868 (s) cm⁻¹.

6.3. Röntgenographische Kristall- und Molekülstrukturbestimmung von **5**

Die Datensammlung von **5** erfolgte an einem P4-Diffraktometer (Siemens). Das Mn,C,O,N-Gerüst des Moleküls wurde über direkte Methoden und eine anschließende Differenz-Fouriersynthese entwickelt. Nach Verfeinerung mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit vollständiger Matrix lieferte eine weitere ΔF -Synthese die ungefähre Lage aller H-Atome. Bei der Endverfeinerung wurden die H-Atome der Methylgruppen über ein "riding model" (d(C-H) = 96 pm, \angle (H-C-H) 109.5°, gemeinsamer U-Wert) einbezogen, während die Lageparameter der restlichen Atome frei verfeinert wurden. Die H-Atome der Methyl- und Methingruppen erhielten dabei jeweils einen gemeinsamen U-Wert. Tabelle 3 enthält die röntgenographischen Daten. Verwendete Programme: Siemens SHELXTL PLUS (VMS), XANADU.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D 76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58449, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- [1] C.G. Kreiter, E.-C. Koch, W. Frank, G.J. Reiß, *Inorg. Chim. Acta.*, **220** (1994) 77.
- [2] N.Z. Villarreal, M.A. Paz-Sandoval, P. Joseph-Nathan, R.O. Esquivel, *Organometallics*, **10** (1991) 2616.
- [3] E. Meléndez, A.M. Arif, M.L. Ziegler und R.D. Ernst, *Angew. Chem.*, **100** (1988) 1132.
- [4] T.E. Waldman, A.M. Wilson, A.L. Rheingold, E. Meléndez und R.D. Ernst, *Organometallics*, **11** (1992) 3201.
- [5] M.A. Paz-Sandoval, P.J. Saavedra, N.Z. Villarreal, M.J.R. Hoz, P. Joseph-Nathan, R.D. Ernst und A.M. Arif, *Organometallics*, **11** (1992) 2467.
- [6] M.S. Kralik, J.P. Hutchinson und R.D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 8296.
- [7] A.M. Wilson, T.E. Waldman, A.L. Rheingold und R.D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 6252.
- [8] L.S. Hegedus und S. Varaprath, *Organometallics*, **1** (1982) 259.
- [9] C.G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.*, **26** (1986) 297.
- [10] C.G. Kreiter und K. Lehr, in H. Yersin and A. Vogler (eds.), *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds*, Springer, Berlin-Heidelberg, 1987, p. 225.
- [11] C.G. Kreiter, K. Lehr, M. Leyendecker, W.S. Sheldrick und R. Exner, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 3.
- [12] C.G. Kreiter und K. Lehr, *J. Organomet. Chem.*, **406** (1991) 159.
- [13] C.G. Kreiter, K. Lehr und G. Heeb, *Z. Naturforsch., Teil B*, **46** (1991) 941.
- [14] C.G. Kreiter und K. Lehr, *J. Organomet. Chem.*, **448** (1993) 107.
- [15] E.-C. Koch, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern, 1993.
- [16] T. Straub, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1994.
- [17] C.G. Kreiter und E.-C. Koch, unveröffentlichte Ergebnisse 1993.
- [18] C.G. Kreiter, K. Lehr und R. Exner, *J. Organometal. Chem.*, **411** (1991) 225–232.
- [19] J.R. Bleeke, G.G. Stanley und J.J. Kotyk, *Organometallics*, **5** (1986) 1642.
- [20] M.J. Barrow, O.S. Mills, F. Haque und P.L. Pauson, *Chem. Commun.*, (1971) 1239.
- [21] M.J. Barrow und O.S. Mills, *Acta Cryst.*, **B30** (2974) 1635.
- [22] M.R. Churchill und F.R. Scholer, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 1950.
- [23] M.R. Churchill und P.H. Bird, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 1793.
- [24] M. Leyendecker, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1984.
- [25] C.G. Kreiter und M. Leyendecker, *J. Organomet. Chem.*, **280** (1985) 225.
- [26] T.-F. Wang, T.-Y. Lee, Y.-S. Wen und L.-K. Liu, *J. Organomet. Chem.*, **403** (1991) 353.
- [27] J. Dahlhaus, M.O. Kristen und P. Jutzi, *JOM Conference '93, München, 1993, Scientific Program and Abstracts*, p. 54.
- [28] C. Charrier und F. Mathey, *J. Organomet. Chem.*, **170** (1979) C41.
- [29] N.E. Kolobova, V.V. Derunov, T.A. Isaeva und V.N. Khandozhko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1988) 434.
- [30] H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Nagasuna, K. Mashima und A. Nakamura, *Chem. Lett.*, (1981) 719.
- [31] Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, K. Mashima, K. Nagasuna, H. Yasuda und A. Nakamura, *Chem. Lett.*, (1982) 1979.
- [32] H. Yasuda, K. Tatsumi und A. Nakamura, *Acc. Chem. Res.*, **18** (1985) 120.

- [33] B. Hessen und J.H. Teuben, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 107 (1988) 208.
- [34] P.W. Jolly, C. Krüger und U. Zakrzewski, *J. Organomet. Chem.*, 412 (1991) 371.
- [35] P. Betz, P.W. Jolly, C. Krüger und U. Zakrzewski, *Organometallics*, 10 (1991) 3520.
- [36] H. Sinn und W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, 18 (1980) 99.
- [37] D. Seyferth, E.W. Goldman und J. Pomet, *J. Organomet. Chem.*, 208 (1981) 189.