

GEHINDERTE LIGANDBEWEGUNGEN IN ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXEN

XXIX *. PHOTOREAKTION VON $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ MIT 1,1-DIMETHYLALLEN: ENYLKOMPLEXE MIT C–H–Mn-BRÜCKEN

CORNELIUS G. KREITER*, MICHAEL LEYENDECKER und WILLIAM S. SHELDRIK

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

(Eingegangen den 9. September 1985)

Summary

Decacarbonyldimangane(0) (I) gives photochemically with 1,1-dimethylallene (II) at 248 K a mixture of three mononuclear and two dinuclear complexes, which are separated by HPLC. The main product of the reaction is the bridged octacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -1,1-dimethylallene-dimangane(0) (V). As side products, a mixture of the isomeric tetracarbonyl- η^3 -3-methyl-2-buten-1-yl-manganese (III) and tetracarbonyl- η^3 -2-methyl-2-buten-1-yl-manganese (IV) is obtained. In addition the novel electron deficient compounds tricarbonyl- $\eta^3\text{:CH}$ -2-methyl-*E*-3-(3(8), 6-*m*-menthadien-6-yl)-2-buten-1-yl-manganese (VI) and hexacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^3\text{:CH:3:CH}$ -2,3,4,5-tetramethyl-2,5-hexadien-1,4-diyl-dimangane (VII) are isolated. VI and VII add under ambient conditions reversibly carbon monoxide and form the moderately stable tetracarbonyl- η^3 -2-methyl-*E*-3-(3(8), 6-*m*-menthadien-6-yl)-2-buten-1-yl-manganese (VIII) and the instable hepta- and octacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{3:3}$ -2,3,4,5-tetramethyl-2,5-hexadien-1,4-diyl-dimangane (IX, X). The mixture of the isomers III and IV, and the complexes V–VIII were characterized by C and H elemental analyses and by NMR and IR spectroscopy. The molecular structures of VI and VII were determined by X-ray structure analyses.

Zusammenfassung

Dekacarbonyldimangan(0) (I) liefert photochemisch mit 1,1-Dimethylallen (II) bei 248 K ein Gemisch dreier einkerniger und zweier zweikerniger Komplexe, die durch HPLC aufgetrennt werden können. Hauptprodukt der Reaktion ist das verbrückte Octacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -1,1-dimethylallen-dimangan(0) (V). Als Nebenpro-

* XXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

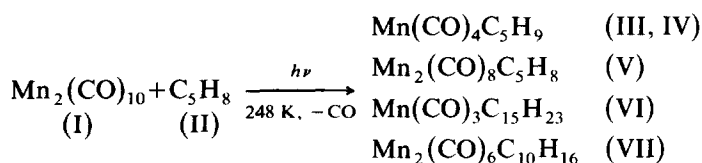
dukt wird ein Isomerengemisch von Tetracarbonyl- η^3 -3-methyl-2-buten-1-yl-mangan (III) und Tetracarbonyl- η^3 -2-methyl-2-buten-1-yl-mangan (IV) erhalten. Zusätzlich werden die neuartigen Elektronenmangelverbindungen Tricarbonyl- $\eta^{3:\text{CH}}$ -2-methyl-*E*-3-(3(8),6-*m*-menthadien-6-yl)-2-buten-1-yl-mangan (VI) und Hexacarbonyl- μ - $\eta^{3:\text{CH}:3:\text{CH}}$ -2,3,4,5-tetramethyl-2,5-hexadien-1,4-diyl-dimangan (VII) isoliert. VI und VII addieren unter Normalbedingungen reversibel Kohlenmonoxid. Es entsteht das mässig stabile Tetracarbonyl- η^3 -2-methyl-*E*-3-(3(8), 6-*m*-menthadien-6-yl)-2-buten-1-yl-mangan (VIII) und das instabile Hepta- und Octacarbonyl- μ - $\eta^{3:3}$ -2,3,4,5-tetramethyl-2,5-hexadien-1,4-diyl-dimangan (IX, X). Das Isomerengemisch aus III und IV, und die Komplexe V–VIII wurden durch C- und H-Elementaranalyse und durch NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die Molekülstrukturen von VI und VII wurden durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Einführung

Wir konnten zeigen, dass Dekacarbonyldimangan(0) mit Allen photochemisch vorwiegend μ - $\eta^{2:2}$ -Allen-octacarbonyl-dimangan(0) neben Octacarbonyl- μ - $\eta^{3:3}$ -tetramethylenethan-dimangan und Enneacarbonyl- μ - $\eta^{3:1}$ -2-methylen-4-penten-1,4-diyl-dimangan liefert [2,3], was im Gegensatz zu früheren Ergebnissen steht [4]. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Reaktivität von 1,3-Butadien [5–9] und 1,3-Pentadien sowie einfacher 1,3-Pentadien-Derivate [10,11] gegenüber $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ war auch von Allen-Derivaten mit verlängerter Kohlenstoffkette ein vom Grundkörper abweichendes Reaktionsverhalten zu erwarten. Unsere Ergebnisse am System Dekacarbonyldimangan(0) und 1,1-Dimethylallen, die diese Erwartung bestätigen, sollen im folgenden dargelegt werden.

Präparative Ergebnisse

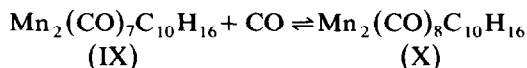
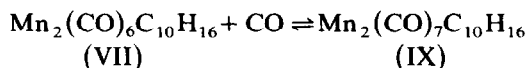
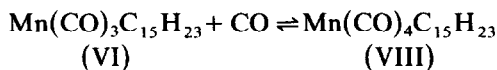
Dekacarbonyl-dimangan (I) und 1,1-Dimethylallen (II) reagieren in *n*-Hexanlösung bei 248 K unter UV-Licht zu einem komplexen Produktgemisch.



Durch HPLC lässt sich das Reaktionsgemisch in sechs Fraktionen aufteilen. Nach I folgen III und IV als untrennbares Gemisch. Die dritte Zone enthält das Hauptprodukt V, die vierte, eine bislang nicht isolierbare Substanz. Schliesslich folgen VI und mit der längsten Retentionszeit VII.

Das Isomerengemisch aus III und IV fällt als gelbes Öl an und wird destillativ gereinigt. Es handelt sich um ein Gemisch der bereits auf anderem Wege synthetisierten Komplexe Tetracarbonyl- η^3 -3-methyl-2-buten-1-yl-mangan (III) und Tetracarbonyl- η^3 -2-methyl-2-buten-1-yl-mangan (IV) [12]. Die IR- und ^1H -NMR-Daten stimmen mit den Literaturangaben überein. V–VII wurden aus *n*-Hexan umkristallisiert. V bildet intensiv orange Kristalle, VI orangegelbe Stäbchen und VII gelbe Kristalle.

IV und VII reagieren in n-Hexan-Lösung bei Raumtemperatur und Normaldruck mit Kohlenmonoxid zu blassgelben CO-Addukten.



Man erhält die Ausgangssubstanzen VI und VII quantitativ zurück, wenn man das Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur mit Stickstoff aus der Lösung spült. Komplex VIII kann bei tiefen Temperaturen als gelbes Öl in Substanz isoliert werden. IX und X stehen miteinander in Gleichgewicht und sind lediglich IR-spektroskopisch nachweisbar.

IR-Spektren

In Tab. 1 sind die CO-Streckschwingungsfrequenzen der Komplexe V–VIII aufgelistet. Das Isomerengemisch von III und IV zeigt vier Schwingungen, deren Lage und Intensität typisch für $\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-enyl})$ -Komplex [13] ist. Gleiches gilt für VIII. Der Tricarbonylkomplex VI weist drei gleichintensive Absorptionen auf, die auf eine faciale $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Gruppe hinweisen. Bei den zweikernigen Komplexen V, VII, IX und X sind einfache Rückschlüsse auf die Struktur der $\text{Mn}_2(\text{CO})_n$ -Gruppierungen nicht möglich. Zudem scheinen IX und X nur als Gemisch vorzuliegen.

NMR-Spektren

Bei V ergibt der 1,1-Dimethylallen-Ligand im ^1H -NMR-Spektrum zwei Singulets und zwei Dubletts (3/3/1/1). Die Dublettaufspaltung beträgt 4.7 Hz. Die Zuordnung zu den Z- und E-Positionen der Mn_2C_3 -Einheit erfolgt gemäss der in der Stammverbindung $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\eta^{2,2}\text{-allen})$ [3].

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von V zeigt in CD_2Cl_2 bei 223 K bei δ 214.9 und 217.3–218.6 ppm mehrere nicht vollständig aufgelöste CO-Signale. Aufgrund der C_1 -Symmetrie wären acht CO-Signale zu erwarten. C(1) und C(2) des Allen-Liganden ergeben Singulets bei δ 84.5, 219.3 ppm, C(3) ein Triplett (1J 168 Hz) bei δ 34.9 ppm. Den Z- und E-ständigen Methylgruppen entsprechen Quartetts (1J 130 Hz) bei δ 28.8, 36.3 ppm.

(Fortsetzung s. S. 222)

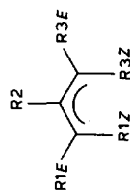
TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -SCHWINGUNGEN (cm^{-1}) DER KOMPLEXE III–VII IN n-HEXAN (s = stark, ss = sehr stark, m = mittel, w = schwach)

V	2075w	2027m	1998m	1986s	1979s	1961w		
VI	2019s	1942s	1938s					
VII	2063w	2024w	1952s	1939w	1929m			
VIII	2060m	1988m	1970s	1955s				
IX, X	2068m	2060m	2025m	1995s	1974ss	1964ss	1952ss	1934s

TABELLE 2

¹H-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ (ppm) rel. i. TMS) DER KOMPLEXE V-VIII. UNGEFÄHRE SIGNALFORMEN (s = Singulett, d = Dublett, q = Quartett, m = Multiplett, b = breit) UND RELATIVE INTENSITÄTEN IN KLAMMERN



Komplex	R1Z	R1E	R2	R3Z	R3E	1Z	1E	2	3Z	3E	Lösungs- mittel	T (K)
V	CH ₃	CH ₃	-	H	H	1.38 (s, 3)	2.06 (s, 3)	-	1.62 (d, 1)	2.87 (d, 1)	C ₆ D ₆	293
VI	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₁₀ H ₁₅	-0.17 (m, 1)	2.41 (m, 1)	^a (b, 3)	-11.82 (m, 1) -1.37 (m, 1) 0.19 (m, 1) -4.27 (b, 3)	^a (b, 9) 2.26 (m, 4) 2.80 (m, 2)	CD ₂ Cl ₂	195
						-0.09 (m, 1)	2.29 (d, 1)	^b (s, 3)			CD ₂ Cl ₂	2.95
										(3s, 9) 2.45 (m, 4) 2.85 (m, 2)		

VIII	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₁₀ H ₁₅	1.54 (d, 1)	2.41 (d, 1)	c (s, 3)	1.27 (s, 3)	c (3s, 9) 2.08 (m, 1) 2.25 (m, 1) 2.55 (m, 4)	C ₆ D ₆	298	
						1,6Z	1,6E	2,5	3,4Z				
							0.07 (m, 2)	1.60 (m, 2)	1.13 (s, 6)	-12.42 (m, 2) -2.21 (m, 2) -0.88 (m, 2)		C ₇ D ₈	193
VII	H	H	CH ₃	CH ₃									
						-0.42 (m, 2)	2.06 (m, 2)	1.60 (s, 6)	-4.42 (s, 6)		C ₇ D ₈	293	

^a Nicht aufgelöstes Singal δ 1.60–1.73 ppm, rel. Intensität 12. ^b Vier Singulettis (3/3/3/3) bei δ 1.69, 1.72, 1.77, 1.85 ppm. ^c Drei Singulettis (3/3/6) bei δ 1.34, 1.46, 1.55 ppm.

Die Komplexe VI und VII liefern temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren (Tab. 2). Das Tieftemperatur-Spektrum von VI wird bei 195 K erreicht. Man erhält acht Signale mit den relativen Intensitäten 1/1/1/1/12/4/1/2. Die schlechte Auflösung der ^1H -NMR-Signale wird von geringfügigen Mengen an paramagnetischen Verunreinigungen verursacht. Auch durch mehrfaches Umkristallisieren und Abzentrifugieren der NMR-Proben konnte keine substantielle Verbesserung erreicht werden. Erst nach Vorliegen der Röntgenstrukturanalyse von VI, konnten die Signale mit den einzelnen Protonensorten korreliert werden. Klar sind die Signale der terminalen Methylenprotonen eines dreifach substituierten Allylsystems (δ –0.17, 2.41 ppm) und die drei Multipletts einer über ein Proton an das Mangan koordinierten Methylgruppe (δ –11.82, –1.37, 0.19 ppm) zu erkennen. Hierbei ist das Signal δ –11.82 dem Proton der C–H–Mn-Brücke, das Signal bei δ –1.37 dem Z- und das Signal bei δ 0.19 dem E-ständigen Methylproton zuzuordnen. Die Multipletts bei δ 2.26, 2.80 ppm entsprechen aufgrund ihrer Verschiebung und Intensität den Methylenprotonen des 3(8), 6-*m*-Menthadien-6-yl-Restes. Die Signale der vier Methylgruppen liegen nahe beisammen und sind nicht aufgelöst.

Bei Temperaturerhöhung fallen die drei Protonensignale der 3Z-ständigen Methylgruppe zu einem bei 295 K noch verbreiterten Signal zusammen. Dies zeigt einen gehinderten Austausch der C–H–Mn-Brücke durch Rotation der Methylgruppe an. Weiterhin werden vier getrennte Methylsingulets beobachtet, die jedoch nicht sicher zugeordnet werden können. Die übrigen Signale ändern sich nur geringfügig.

Das Tieftemperaturgrenzspektrum von VII ergibt sechs Signale (2/2/2/2/2/6), deren Feinstruktur aus oben erwähntem Grund nicht aufgelöst ist. Die Signale zeigen ausgeprägte Parallelen zu einem Teil derjenigen von VI. Man erkennt die Signale terminaler Methylenprotonen eines dreifach substituierten η^3 -Allyls, das Singulett der 2,5-ständigen zentralen Methylsubstituenten und die drei Multipletts der über C–H–Mn-Brücken gebundenen 3Z, 4Z-ständigen Methylgruppen. Mit Erhöhung der Messtemperatur fallen die Multipletts der 3Z-, 4Z-ständigen Methylgruppen zu einem Singulett bei δ –4.42 ppm zusammen.

Eine exakte Bestimmung der thermodynamischen Daten der gehinderten Methylgruppen-Rotation in VI und VII durch vollständige Bandenformanalyse ist aufgrund der unzureichenden Signal-Auflösung nicht möglich. Behandelt man die Signale näherungsweise als verbreiterte Singulets, so ergeben sich Werte von $\Delta G_{298}^\ddagger$ 43.5 ± 1 kJ mol $^{-1}$ für VI und $\Delta G_{298}^\ddagger$ 41.7 ± 1 kJ mol $^{-1}$ für VII [14].

Das ^1H -NMR-Spektrum von VIII entspricht weitgehend dem von VI. Das Signal der 3Z-ständigen Methylgruppe erscheint nunmehr im normalen Bereich bei δ 1.27 ppm. Die Zuordnung der drei übrigen Methylsingulets kann wie bei VI nicht mit Sicherheit erfolgen.

Molekülstruktur

Hexacarbonyl- μ - $\eta^{3:\text{CH}:\text{CH}}$ -2,3,4,5-tetramethyl-2,5-hexadien-1,4-diyl-dimangan (VII) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c (Tab. 3, 4, Fig. 1). Der zweikernige Komplex besitzt C_2 -Symmetrie und setzt sich aus zwei Tricarbonyl- $\eta^{3:\text{CH}}$ -2-methyl-2-buten-1,3-diyl-mangan-Hälften identischer Konfiguration, die über die 3E-Positionen verknüpft sind, zusammen. Daher wird im folgenden primär die Struktur einer Molekülhälfte diskutiert. Das Manganatom weist eine quasi-oktaedrische Koordinationssphäre auf. Drei Koordinationsstellen (*a*, *b*, *c*) werden

TABELLE 3

LAGEPARAMETER DER ATOME MIT ISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN (Å) VON HEXACARBONYL- μ - η^3 :CH:3:CH-2,3,4,5-TETRAMETHYL-2,5-HEXADIEN-1,4-DIYL-DIMANGAN (VII)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> _{cq}
Mn(1)	0.1217(1)	0.1931(1)	0.2851(1)	2.6(1)
O(11)	0.0673(1)	−0.0093(1)	0.3602(2)	5.4(1)
O(12)	0.1685(1)	0.1923(1)	0.7108(2)	5.7(1)
O(13)	0.2511(1)	0.1054(1)	0.1829(3)	6.6(1)
C(1)	0.1498(1)	0.3449(2)	0.2081(3)	3.8(1)
C(2)	0.0874(1)	0.3468(1)	0.2935(3)	2.9(1)
C(3)	0.0345(1)	0.2810(1)	0.2125(2)	2.3(1)
C(4)	0.0443(1)	0.2333(1)	0.0175(3)	2.9(1)
C(5)	0.0813(1)	0.4074(2)	0.4785(3)	4.1(1)
C(11)	0.0855(1)	0.0708(1)	0.3263(3)	3.3(1)
C(12)	0.1511(1)	0.1943(2)	0.5417(3)	3.5(1)
C(13)	0.2015(1)	0.1406(2)	0.2224(3)	3.9(1)
H(11)	0.1504(9)	0.3353(14)	0.0709(28)	3.9(4)
H(12)	0.1879(10)	0.3754(15)	0.2739(28)	4.7(5)
H(41)	0.0901(10)	0.1847(14)	0.0232(29)	4.4(5)
H(42)	0.0554(9)	0.2801(13)	−0.0790(27)	3.7(4)
H(43)	0.0082(9)	0.1881(13)	−0.0348(26)	3.3(4)
H(51)	0.0484(10)	0.3790(17)	0.5696(31)	6.1(6)
H(52)	0.0628(11)	0.4689(16)	0.4443(32)	6.2(6)
H(53)	0.1203(11)	0.4204(16)	0.5453(32)	6.5(6)

vom η^3 :CH-2-Methyl-2-buten-1,3-diyl-Rest besetzt. Dieser ist über eine Enyl-Einheit C(1)–C(3) und über eine C–H–Mn-Brücke, die von der in 3Z-Stellung befindlichen Methylgruppe ausgebildet wird, an das Mangan gebunden. Die restlichen drei Positionen am Mangan sind durch CO-Liganden besetzt.

Die Winkel der drei CO-Liganden und des Brücken-H-Atoms am Mangan weichen maximal um 3.7° von 90° bzw. 180° ab, was recht genau vier Oktaederpositionen entspricht. Die grösste Abweichung zeigt der Winkel C(11)–Mn(1)–C(13) 93.68(6)°. Die Ebene der Enyl-Einheit C(1)–C(3) bildet mit der Achse H(41)–Mn(1) einen Winkel von 41.6° und mit der Ebene von Mn(1), C(11), C(13) einen Diederwinkel von 49.6°. Die Stellung des Enyl-Systems im Koordinationsoktaeder wird durch die Torsionswinkel C(1)–M(13)*–Mn(1)–H(41) 104.3° bzw. C(1)–M(13)–Mn(1)–C(12) 77.5° gekennzeichnet. Daraus ist, bedingt durch die C–H–Mn-Brücke, eine Auslenkung um ca. 13° aus der energetisch bevorzugten Orientierung ersichtlich.

Recht ähnlich sind die Mn–C-Abstände der Enyl-Einheit mit 215.4(1), 213.5(1) und 207.9(1) pm. Damit unterscheidet sich VII deutlich von η^3 -Allyl-Komplexen [15,16], in denen das zentrale C-Atom stets einen deutlich kürzeren Abstand zum Metall aufweist als die terminalen. Dagegen ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit Mn(CO)₃(η^3 :CH-C₆H₈CH₃) [17].

Die Entfernung zwischen Mn(1) und C(4) beträgt 229.1(1) pm und liegt durchaus im Bereich von Mn–C-Bindungen. Allerdings ist C(4) nicht direkt, sondern über

* M(13) = Mitte zwischen C(1) und C(3).

TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) VON HEXA-CARBONYL- μ - η^3 :CH:3:CH-2,3,4,5-TETRAMETHYL-2,5-HEXADIEN-1,4-DIYL-DIMANGAN (VII)

Mn(1)–C(1)	215.4(1)	O(11)–C(11)	114.5(1)
Mn(1)–C(2)	213.5(1)	O(12)–C(12)	115.8(2)
Mn(1)–C(3)	207.9(1)	O(13)–C(13)	114.0(2)
Mn(1)–C(4)	229.1(1)	C(1)–C(2)	141.6(2)
Mn(1)–C(11)	179.6(1)	C(2)–C(3)	141.5(2)
Mn(1)–C(12)	176.9(1)	C(2)–C(5)	150.3(2)
Mn(1)–C(13)	181.0(1)	C(3)–C(3')	150.4(2)
Mn(1)–H(41)	181.6(13)	C(3)–C(4)	149.6(2)
C(1)–Mn(1)–C(2)	38.54(5)	C(11)–Mn(1)–C(13)	93.68(6)
C(1)–Mn(1)–C(3)	69.75(5)	C(11)–Mn(1)–H(41)	90.0(4)
C(1)–Mn(1)–C(11)	170.87(6)	C(12)–Mn(1)–C(13)	92.33(6)
C(1)–Mn(1)–C(12)	99.59(7)	C(12)–Mn(1)–H(41)	176.9(4)
C(1)–Mn(1)–C(13)	92.50(6)	C(13)–Mn(1)–H(41)	87.4(4)
C(1)–Mn(1)–H(41)	83.5(4)	C(1)–C(2)–C(3)	117.6(1)
C(2)–Mn(1)–C(3)	39.21(4)	C(1)–C(2)–C(5)	120.5(1)
C(2)–Mn(1)–C(11)	135.54(5)	C(3)–C(2)–C(5)	121.5(1)
C(2)–Mn(1)–C(12)	91.93(6)	C(2)–C(3)–C(3')	121.4(1)
C(2)–Mn(1)–C(13)	130.76(5)	C(2)–C(3)–C(4)	115.9(1)
C(2)–Mn(1)–C(41)	90.6(4)	C(3')–C(3)–C(4)	120.8(1)
C(3)–Mn(1)–C(11)	101.83(5)	Mn(1)–H(41)–C(4)	100.7
C(3)–Mn(1)–C(12)	113.26(5)	Mn(1)–C(11)–O(11)	174.6
C(3)–Mn(1)–C(13)	150.48(5)	Mn(1)–C(12)–O(12)	177.4
C(3)–Mn(1)–H(41)	67.8(4)	Mn(1)–C(13)–O(13)	178.4
C(11)–Mn(1)–C(12)	86.87(6)		

Ebenen
 1 C(1), C(2), C(3)
 2 Mn(1), C(11), C(12), O(11), O(12) $\pm$ 2.6 pm

Diederwinkel zwischen Ebenen
 1/2 49.6°

Torsionswinkel
 C(2)–C(3)–C(3')–C(2') 88.4°

Neigungswinkel
 C(1)–C(3)|Mn(1)–H(41) 104.3°

H(41) an Mn(1) gebunden. Der Abstand C(4)–H(41) ist mit 110.1(10) pm gegenüber C(4)–H(42) und C(4)–H(43) (94.2(10), 96.1(10) pm) aufgeweitet, Mn(1)–H(41) mit 181.6(13) pm gegenüber der Mn–H-Bindung in HMn(CO)₅ (160.2(16) pm) [18] verlängert. Der Winkel Mn(1)–H(41)–C(4) beträgt 100.6°.

Die Mn–C-Abstände der CO-Liganden in *d*- und *e*-Position (179.6(1), 181.0(1) pm) sind länger als der des CO-Liganden in *f*-Stellung (176.9(1) pm). Auch in Carbonyl-hydrido-metall-Komplexen findet man für CO-Liganden *trans* zu Hydrido-Liganden entsprechend verkürzte Metall–C-Bindungen [19].

Sämtliche C-Atome des 2-Methyl-2-buten-1,3-diyl-Restes liegen in recht guter Näherung in einer Ebene mit einer gewichteten Standardabweichung von $\pm$ 6.6 pm. H(11) (–31.9 pm), H(12) (14.8 pm), H(42) (–78.0 pm) und H(43) (6.6 pm) weichen von dieser Ebene ab. Die chemischen Umgebungen der aliphatischen Protonen

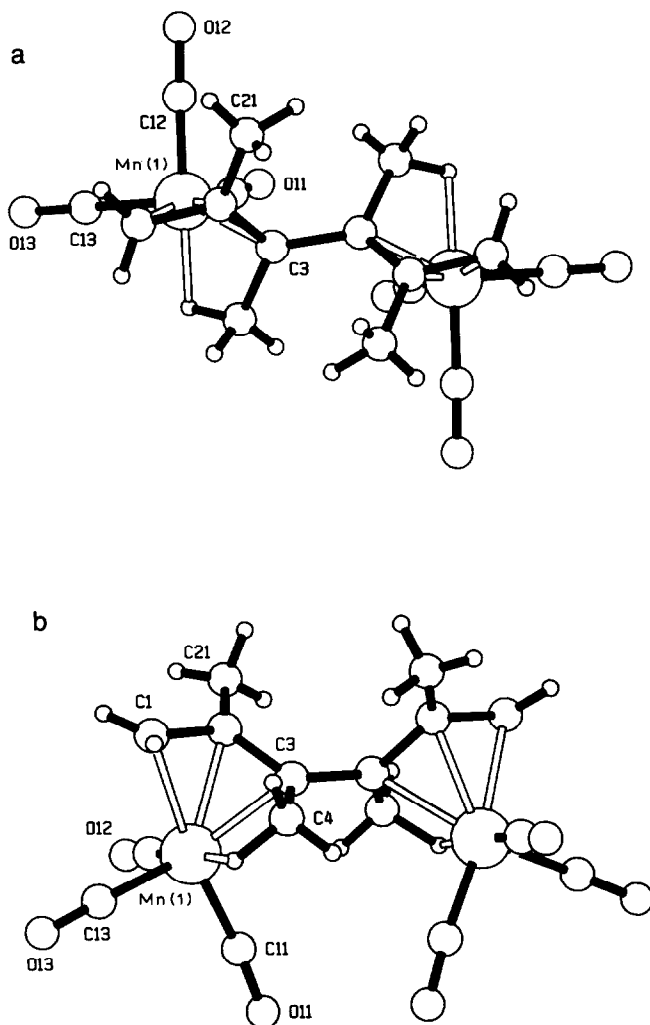


Fig. 1. Molekülstruktur von Hexacarbonyl- μ - η^3 :CH:3:CH-2,3,4,5-tetramethyl-2,5-hexadien-1,4-diyl-dimangan (VII), Projektionen (a) entlang der C_2 -Achse; (b) senkrecht zur C_2 -Achse und C(3)–C(3')-Bindung.

H(42) (*Z*), H(43) (*E*) lassen sich bedingt mit denen der enylichen H(11) (*Z*), H(12) (*E*) vergleichen.

Im Enyl-Teil sind die C–C-Bindungen nahezu identisch (141.6(2), 141.5(2) pm). Sie differieren kaum von denen in $\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ (138(2), 140(2) pm) [16]. Dagegen weichen die Winkel C(1)–C(2)–C(3) 117.6(1)° und C(1)–Mn(1)–C(3) 69.75(5)° von den korrespondierenden in $\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ ab, stimmen jedoch mit denen in $\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-CH-C}_6\text{H}_8\text{CH}_3)$ [17] überein, obwohl in diesem Komplex die Enyleinheit in einem Sechsring integriert ist.

Der Abstand C(3)–C(4) ist mit 149.6(2) pm nur wenig kürzer als C(2)–C(21) 150.3(2) und C(3)–C(3') 150.4(2) pm. Hieraus muss auf einen nur sehr geringen π -Anteil der C(3)–C(4)-Bindung geschlossen werden.

TABELLE 5

LAGEPARAMETER DER ATOME MIT ISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN ($\text{\AA}^2$) VON TRICARBONYL- $\eta^3\text{-CH}_3$ -2-METHYL-3-E-(3(8),6-*m*-MENTHADIEN-6-YL)-2-BUTEN-1-YL-MANGAN (VI)

Atom	Molekül 1				Molekül 2			
	x/a	y/b	z/c	B_{eq}	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Mn(1)	0.13568(7)	0.39998(6)	0.66662(4)	4.04(2)	0.79704(7)	-0.23893(7)	0.69345(4)	4.50(2)
O(5)	0.1912(4)	0.2024(3)	0.7102(2)	9.3(2)	0.9742(4)	-0.3401(3)	0.7700(2)	8.1(1)
O(6)	0.0229(3)	0.3170(4)	0.5484(2)	8.9(1)	0.7886(4)	-0.4074(4)	0.6087(2)	10.8(2)
O(7)	-0.0667(3)	0.4256(3)	0.7247(2)	8.0(1)	0.6141(3)	-0.3132(3)	0.7568(2)	8.8(1)
C(1)	0.1257(5)	0.5483(4)	0.6409(3)	5.9(2)	0.6896(4)	-0.1459(5)	0.6380(3)	7.0(2)
C(2)	0.2073(4)	0.5048(4)	0.6106(3)	4.2(1)	0.7907(4)	-0.1413(4)	0.6133(3)	5.0(2)
C(3)	0.2851(4)	0.4520(4)	0.6484(2)	3.4(1)	0.8804(4)	-0.1241(4)	0.6578(2)	3.5(1)
C(4)	0.2899(4)	0.4624(4)	0.7204(3)	5.3(2)	0.8604(4)	-0.0888(4)	0.7245(3)	5.3(2)
C(5)	0.1720(4)	0.2811(4)	0.6940(3)	5.9(2)	0.9063(4)	-0.2977(4)	0.7417(3)	5.5(2)
C(6)	0.0667(4)	0.3497(4)	0.5957(3)	5.7(2)	0.7904(5)	-0.3397(5)	0.6414(3)	6.4(2)
C(7)	0.0137(5)	0.4138(5)	0.7035(3)	5.9(2)	0.6887(5)	-0.2852(5)	0.7332(3)	6.1(2)
C(11)	0.3785(4)	0.4068(4)	0.6203(2)	3.4(1)	0.9885(4)	-0.1136(3)	0.6358(2)	3.2(1)
C(12)	0.4636(4)	0.4595(4)	0.6100(3)	3.9(1)	1.0227(4)	-0.0304(3)	0.6152(2)	3.2(1)
C(13)	0.5616(4)	0.4176(4)	0.5832(3)	4.7(1)	1.1329(4)	-0.0159(4)	0.5929(3)	4.6(1)
C(14)	0.5604(4)	0.3105(4)	0.5734(3)	4.1(1)	1.2047(4)	-0.1017(4)	0.6004(3)	3.9(1)
C(15)	0.4499(4)	0.2738(4)	0.5531(3)	5.0(1)	1.1426(4)	-0.1933(4)	0.5896(3)	4.9(2)
C(16)	0.3720(4)	0.3018(4)	0.6028(3)	4.5(1)	1.0562(4)	-0.2031(4)	0.6352(3)	4.5(1)
C(17)	0.6485(4)	0.2580(4)	0.5798(3)	4.8(1)	1.3089(4)	-0.0946(4)	0.6126(3)	4.7(1)
C(18)	0.7588(4)	0.2977(5)	0.5962(3)	6.8(2)	1.3822(5)	-0.1807(5)	0.6177(3)	7.7(2)
C(19)	0.6503(5)	0.1515(5)	0.5681(4)	8.7(2)	1.3691(5)	-0.0036(5)	0.6193(3)	6.7(2)
C(20)	0.4708(5)	0.5647(4)	0.6238(3)	6.7(2)	0.9605(4)	0.0620(4)	0.6108(3)	6.3(2)
C(21)	0.2029(4)	0.5059(5)	0.5374(3)	6.6(2)	0.8017(5)	-0.1713(5)	0.5440(3)	7.1(2)
H(11)	0.067(3)	0.568(3)	0.610(2)	5 ^a	0.677(3)	-0.095(3)	0.667(2)	5 ^a
H(12)	0.139(3)	0.574(3)	0.679(2)	5 ^a	0.642(3)	-0.171(3)	0.611(2)	5 ^a
H(41)	0.218(3)	0.453(3)	0.741(2)	5 ^a	0.815(3)	-0.144(3)	0.752(2)	5 ^a
H(42)	0.298(3)	0.532(3)	0.731(2)	5 ^a	0.928(3)	-0.076(3)	0.753(2)	5 ^a
H(43)	0.339(3)	0.417(3)	0.744(2)	5 ^a	0.822(3)	-0.038(3)	0.720(2)	5 ^a

^a Atome isotrop verfeinert.

TABELLE 6

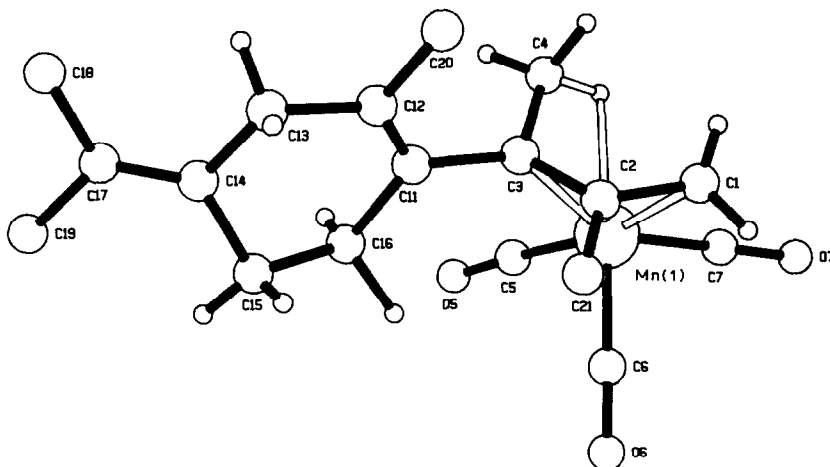
AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) VON TRI-CARBONYL- $\eta^{3:\text{CH}_2}$ -2-METHYL-3*E*-(3(8),6-*m*-MENTHADIEN-6-YL)-2-BUTEN-1-YL-MANGAN (VI)

	Molekül 1	Molekül 2		Molekül 1	Molekül 2
Mn(1)–C(1)	212.7(6)	211.2(7)	C(2)–C(21)	149.7(7)	150.3(7)
Mn(1)–C(2)	211.3(4)	212.6(5)	C(3)–C(4)	148.0(6)	150.0(6)
Mn(1)–C(3)	208.1(4)	208.3(4)	C(3)–C(11)	149.8(5)	148.1(5)
Mn(1)–C(4)	229.6(6)	229.8(5)	C(11)–C(12)	133.0(5)	131.8(5)
Mn(1)–H(41)	190.1	178.0	C(11)–C(16)	150.3(6)	150.7(5)
Mn(1)–C(5)	178.7(6)	180.1(6)	C(12)–C(13)	151.5(6)	151.6(6)
Mn(1)–C(6)	175.8(6)	175.7(6)	C(12)–C(20)	148.9(7)	150.0(7)
Mn(1)–C(7)	178.9(5)	177.9(5)	C(13)–C(14)	150.1(6)	149.2(6)
O(5)–C(5)	116.0(5)	114.2(5)	C(14)–C(15)	149.5(6)	149.8(6)
O(6)–C(6)	115.7(5)	115.3(5)	C(14)–C(17)	132.1(5)	130.9(5)
O(7)–C(7)	115.1(5)	116.5(5)	C(15)–C(16)	153.5(6)	151.0(6)
C(1)–C(2)	139.1(6)	141.7(7)	C(17)–C(18)	149.5(7)	150.6
C(2)–C(3)	139.1(5)	139.3(5)	C(17)–C(19)	150.0(9)	147.3(7)
C(1)–Mn(1)–C(2)	38.3(2)	39.1(2)	C(2)–C(3)–C(11)	122.6(4)	121.4(4)
C(1)–Mn(1)–C(3)	69.5(2)	70.0(2)	C(4)–C(3)–C(11)	118.3(4)	119.5(4)
C(1)–Mn(1)–C(5)	168.3(2)	168.5(2)	Mn(1)–H(41)–C(4)	98.1	101.3
C(1)–Mn(1)–C(6)	99.7(2)	100.0(3)	Mn(1)–C(5)–O(5)	176.9(5)	175.6(5)
C(1)–Mn(1)–C(7)	88.3(2)	89.5(2)	Mn(1)–C(6)–O(6)	178.7(5)	177.6(6)
C(2)–Mn(1)–C(3)	38.7(1)	38.7(2)	Mn(1)–C(7)–O(7)	176.6(5)	176.4(5)
C(2)–Mn(1)–C(5)	134.3(2)	132.7(2)	C(3)–C(11)–C(12)	120.3(4)	121.6(4)
C(2)–Mn(1)–C(6)	91.4(2)	92.4(2)	C(3)–C(11)–C(16)	118.3(4)	117.2(4)
C(2)–Mn(1)–C(7)	126.1(2)	128.1(2)	C(12)–C(11)–C(16)	121.4(4)	121.2(4)
C(3)–Mn(1)–C(5)	99.9(2)	99.1(2)	C(11)–C(12)–C(13)	122.9(4)	123.5(4)
C(3)–Mn(1)–C(6)	111.4(2)	113.0(2)	C(11)–C(12)–C(20)	122.9(5)	125.7(4)
C(3)–Mn(1)–C(7)	150.2(2)	151.1(2)	C(13)–C(12)–C(20)	114.2(4)	110.7(4)
C(5)–Mn(1)–C(6)	88.8(2)	87.6(3)	C(12)–C(13)–C(14)	115.6(4)	115.0(4)
C(5)–Mn(1)–C(7)	99.6(2)	99.2(2)	C(13)–C(14)–C(15)	111.8(4)	111.3(4)
C(5)–Mn(1)–H(41)	90.4	85.8	C(13)–C(14)–C(17)	122.5(5)	122.7(5)
C(6)–Mn(1)–C(7)	91.4(2)	90.1(2)	C(15)–C(14)–C(17)	125.6(5)	125.9(5)
C(6)–Mn(1)–H(41)	176.7	173.4	C(14)–C(15)–C(16)	111.4(4)	112.5(4)
C(7)–Mn(1)–H(41)	92.0	90.3	C(11)–C(16)–C(15)	112.5(4)	111.9(4)
C(1)–C(2)–C(3)	119.2(5)	117.8(5)	C(14)–C(17)–C(18)	124.4(6)	123.0
C(1)–C(2)–C(21)	119.5(5)	120.1(5)	C(14)–C(17)–C(19)	123.7(5)	125.1(5)
C(3)–C(2)–C(21)	120.9(4)	121.3(4)	C(18)–C(17)–C(19)	111.7(5)	111.8
C(2)–C(3)–C(4)	117.2(4)	116.9(4)			

Durch die C(3)–C(3')-Bindung sind die beiden Molekülhälften von VII verknüpft. Der Torsionswinkel C(2)–C(3)–C(3')–C(2') beträgt 88.4°, d.h. die beiden Enylsysteme sind praktisch orthogonal angeordnet. Damit ist ein π -Charakter der C(3)–C(3')-Bindung mit Sicherheit auszuschliessen.

Tricarbonyl- $\eta^{3:\text{CH}_2}$ -2-methyl-*E*-3-(3(8),6-*m*-menthadien-6-yl)-2-buten-1-yl-mangan (VI) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Tab. 5, 6, Fig. 2). Sieht man von dem 3(8),6-*m*-Menthadien-6-yl-Rest ab, so liegt in VI wie in VII die Tricarbonyl- $\eta^{3:\text{CH}_2}$ -2-methyl-2-buten-1,3-diyl-mangan-Einheit vor. Naturgemäss stimmt diese strukturell weitgehend mit der in VII überein. Lediglich der Winkel der *d*-, *e*-ständigen CO-Liganden C(5)–Mn(1)–C(7) 99.6(2)° ist in VI gegenüber VII merk-

a



b

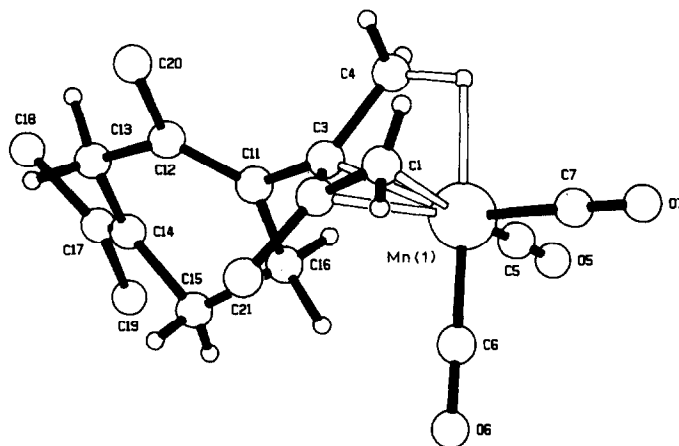


Fig. 2. Molekülstruktur von Tricarbonyl- η^{3,CH_2} -2-methyl-*E*-3-(3(8),6-*m*-menthadien-6-yl)-2-buten-1-yl-mangan (VI), Projektionen (a) Aufsicht auf das Enyl-System; (b) seitliche Ansicht des Enyl-Systems.

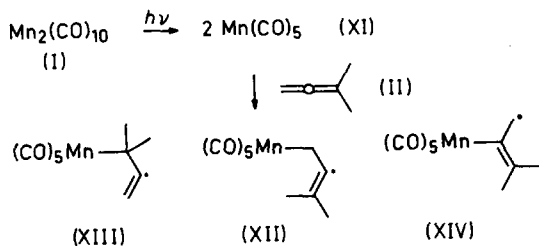
lich aufgeweitet. Im übrigen ergeben sich keine auffälligen Unterschiede.

Die Struktur des 3(8), 6-*m*-Menthadien-6-yl-Restes wird durch drei Ebenen, gebildet von C(3), C(11), C(12), C(13), C(16), C(20) (± 2.6 pm), C(13), C(14), C(15), C(17), C(18), C(19) (± 4.3 pm) und C(11), C(12), C(13), C(14), C(16) (± 6.4 pm) mit nur geringen gewichteten Standardabweichungen geprägt. Der Sechsring besitzt Halbsesselkonformation und ist entlang der Verbindungslinie C(14)–C(16) mit 130.7° gefaltet. Die Bindungslängen liegen im normalen Bereich von CC-Einfach- und für C(11)–C(12) sowie C(14)–C(17) von CC-Doppelbindungen.

Diskussion

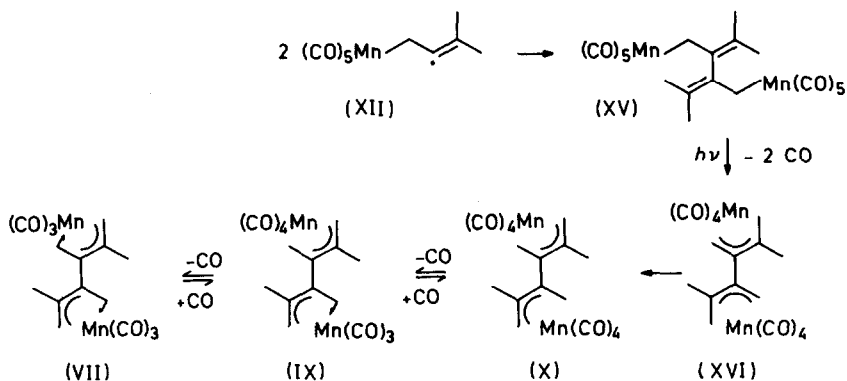
Das Produktbild der photochemischen Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (I) mit 1,1-Dimethylallen (II) unterscheidet sich grundlegend von dem mit Allen als Reaktionspartner [2,3]. Zwar bilden in beiden Fällen $\text{Mn}_2(\text{CO})_8$ -Komplexe mit $\eta^{2:2}$ -Allen-Brücken die Hauptprodukte, bei den Nebenprodukten gibt es jedoch wenig Parallelen, bedingt durch weitere Reaktionsmöglichkeiten und den grösseren Raumananspruch von 1,1-Dimethylallen.

Die Bildung des $\eta^{2:2}$ -1,1-Dimethylallen-Komplexes V kann, wie für den unsubstituierten Vertreter [3] bereits diskutiert, über ein $\text{Mn}_2(\text{CO})_9(\eta^2\text{-1,1-dimethylallen})$ als Intermediat erklärt werden. Für die Entstehung der Nebenprodukte III, IV, VI und VII dürfte die Reaktion von $\text{Mn}(\text{CO})_5$ [20–23] mit II entscheidend sein. Drei radikalische Zwischenprodukte (XII–XIV) sind denkbar. Da keines der isolierten



Produkte 1,1-Dimethylallen-Bausteine über die Positionen 1 oder 3 verknüpft enthält, kann XIV bei den folgenden Überlegungen ausser acht gelassen werden.

Die Dimerisierung von XII eröffnet einen plausiblen Weg zu VII (Schema 1). Im Dimeren XV sind zwei $\text{Mn}(\text{CO})_5(\eta^1\text{-enyl})$ -Gruppierungen enthalten, die wie andere η^1 -Enyl-carbonyl-Komplexe [24–26] leicht unter CO-Abspaltung in $\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-enyl})$ -Einheiten übergehen sollten. Das Zwischenprodukt XVI, ein Tetramethylenethan-Komplex, ist im Gegensatz zur Stammverbindung [3] instabil und ergibt durch zweifache 1,4-H-Verschiebung, die häufig an $\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-enyl})$ -Komplexen beobachtet wird [6,27], die 2,3,4,5-Tetramethyl-2,5-hexadien-1,4-diyl-Verbindungen X bzw. VII, die durch CO-Abspaltung bzw. CO-Anlagerung reversibel ineinander



SCHEMA 1

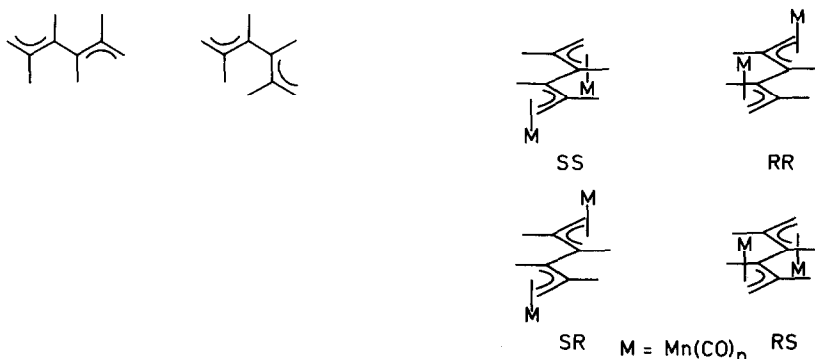


Fig. 3. Konformationen von 2,3,4,5-Tetramethyl-2,5-hexadien-1,4-diyl, Koordinationsmöglichkeiten zweier $\text{Mn}(\text{CO})_n$ -Fragmente.

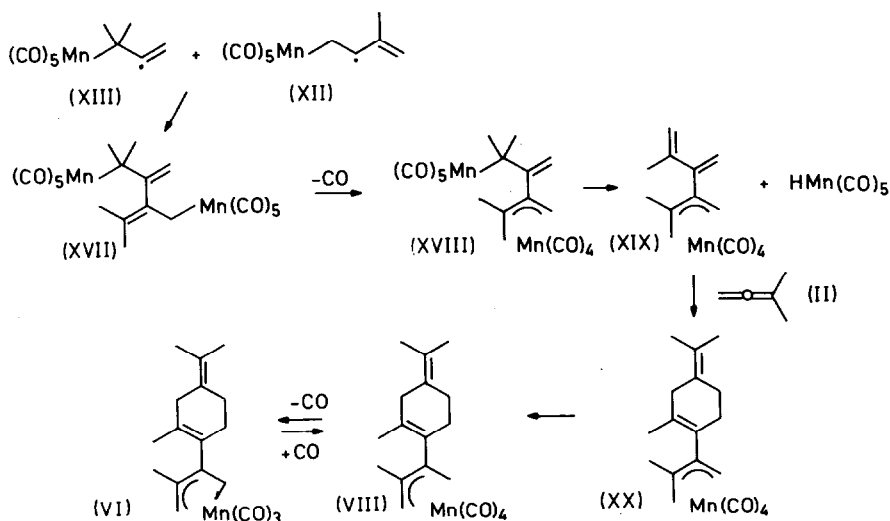
übergeführt werden können. Die Koordination von $\text{Mn}(\text{CO})_n$ -Gruppen ($n = 3, 4$) an das 2,5-Hexadien-1,4-diyl-Gerüst ist auf viererlei Art denkbar, wobei *RR*-, *SS*- und *meso*-Formen resultieren (Fig. 3). Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass aufgrund sterischer Wechselwirkungen der 2,5-Methylgruppen für die 2,4-Hexadien-1,4-diyl-Kette die *s-cis*- gegenüber der *s-trans*-Konfiguration energetisch ungünstiger ist. Ausgehend von der *s-trans*-Konfiguration verursacht eine Drehung um die C(3)–C(4)-Bindung bis 90° keine sterischen Wechselwirkungen zwischen den 2,5-Methylgruppen.

Sterische Gründe lassen erwarten, dass an das *s-trans*-konfigurierte Kohlenstoffgerüst zwei $\text{Mn}(\text{CO})_n$ -Gruppen ($n = 3, 4$) bevorzugt an entgegengesetzten Seiten gebunden werden, d.h., dass die *meso*-Form von VII entstehen sollte.

Die Molekülstruktur von VII zeigt jedoch überraschender Weise, dass der Komplex in der *RR*-Form vorliegt. In Lösung ist ein Gemisch von *RR*- und *SS*-Form gegeben. Aus den NMR-Spektren lassen sich keine Hinweise auf die Existenz von *meso*-Formen entnehmen. Die sterische Wechselwirkung zwischen den 2,5-Methylgruppen bzw. den beiden $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Fragmenten wird durch die orthogonale Anordnung der beiden Enyl-Systeme abgebaut.

Die Entstehung von V (Schema 2) kann mit einer Verknüpfung von XII und XIII über die Zwischenstufe XVII erklärt werden. Durch Abspaltung zweier CO-Liganden entsteht aus XVII wie aus XV das Intermediat XVI. Alternativ ist jedoch die Abspaltung nur eines CO-Liganden und die β -Eliminierung von $\text{HMn}(\text{CO})_5$ [10,11] denkbar und es resultiert XIX. Die nächsten Schritte, eine 1,4-H-Verschiebung und eine [2 + 4]-Cycloaddition von II, liefern VIII und durch reversible CO-Abspaltung VI. Denkbar ist die Entstehung von VI und VII auch über ein Dimeres von XIII. Hierbei wären Überlegungen, wie sie oben beschrieben sind, anzustellen. Die Beobachtung von III und IV im Reaktionsgemisch lässt sich durch die Umsetzung von II mit $\text{HMn}(\text{CO})_5$ [27] erklären.

Kationische $\eta^3\text{-CH}$ -Butenyl-Komplexe mit Eisen [28], Iridium [29] und Molybdän [30] wurden bereits beschrieben. Neutrale Elektronenmangel-Verbindungen vergleichbarer Art kennt man bislang lediglich von Mangan mit dem $\eta^3\text{-CH}$ -Cyclohexenyl-Liganden und dessen Derivaten [31–35]. An VI und VII ist zu ersehen, dass



SCHEMA 2

auch offenkettige Enyl-Liganden, soweit sie eine Z-ständige Methylgruppe besitzen, gegenüber Mangan als 5-Elektronen-Donatoren fungieren können.

Betrachtet man das Substitutionsmuster in den beiden, von uns dargestellten Komplexen VI und VII, so fällt die dreifache Substitution in 2- und 3-Stellung auf. Hieraus ist der Schluss zu ziehen, dass geeignet substituierte Diene, im einfachsten Fall 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, mit $\text{HMn}(\text{CO})_5$ substituierte $\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-CH-2-buten-1-yl})$ -Komplexe ergeben sollten. Entsprechende Versuche sind geplant.

Entscheidend dürfte der Platzbedarf einer 3Z-ständigen Methylgruppe sein, der zu einer Labilisierung des benachbarten CO-Liganden und zu seiner Abspaltung führt. Ähnliche Beobachtungen konnten wir auch an $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}(\eta^4\text{-CH-dien})$ -Komplexen ($\text{L} = \text{CO}$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$; dien = 1,3-Cyclohexadien, 1,3-Cycloheptadien, 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien) machen [36–38].

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter gereinigtem, trockenem Stickstoff vorgenommen. Die eingesetzten Lösungsmittel waren mit Natrium/Benzophenon oder Phosphorpentoxid absolutiert und stickstoffgesättigt. Das zur HPLC benutzte n-Hexan wurde zusätzlich über eine mit wasserfreiem Aluminiumoxid (Macherey & Nagel) gefüllte Säule (l 120 cm; d 2 cm) filtriert. Das $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (Alfa, Ventron GmbH) wurde vor der Verwendung i. Hockvak. sublimiert, 1,1-Dimethylallen (Janssen) wurde direkt eingesetzt.

Photoreaktor: Duran, kühlbar. UV-Lampe: TQ 718 (Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH). HPLC: Chromatograph SP 8000 (Spectra Physics GmbH); Säule: Kieselgel Si 100, l 25 cm; ID 16 mm (Knauer); Differentialrefraktometer R 403 (Waters). NMR: WP 200, 200 MHz (^1H); 50.28 MHz (^{13}C). (Bruker). C und H Elementaranalyse: Microanalyzer 240 (Perkin-Elmer). IR: Modell 297 (Perkin-Elmer).

Tetracarbonyl- η^3 -3-methyl-2-buten-1-yl-mangan (III), Tetracarbonyl- η^3 -2-methyl-2-buten-1-yl-mangan (IV), Octacarbonyl- μ - $\eta^{2:2}$ -1,1-dimethylallen-dimangan(0) (V), Tricarbonyl- $\eta^{3:CH}$ -2-methyl-3E-(3(8),6-m-menthadien-6-yl)-2-buten-1-yl-mangan (VI), Hexacarbonyl- μ - $\eta^{3:CH:3:CH}$ -2,3,4,5-tetramethyl-2,5-hexadien-1,4-diyl-dimangan (VII)

Eine Lösung von 0.83 g (2.13 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$ (I) und 2 ml (20 mmol) 1,1-Dimethylallen (II) in 700 ml n-Hexan wird bei 248 K unter regelmässiger IR-Kontrolle mit UV-Licht bestrahlt. Sobald die $\nu(CO)$ -Banden von I weitgehend verschwunden sind, wird die orange Reaktionslösung über Filterflocken filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit 20 ml n-Hexan aufgenommen und durch präparative HPLC mit n-Hexan aufgetrennt. Die 1. Zone enthält geringe Mengen an I.

2. Zone: Gemisch der Komplexe III und IV, Reinigung durch Destillation bei 350 K i. Vak. an einen auf 258 K gekühlten Finger. Ausbeute 120 mg (12% bezogen auf I).

3. Zone: Nach Umkristallisieren aus n-Hexan bei 183 K erhält man V in Form oranger Kristalle. Ausbeute 205 mg (24% bezogen auf I). Gef.: C, 39.0; H, 2.07. $C_{13}H_8Mn_2O_8$ (402.08) ber.: C, 38.83; H, 2.01%.

4. Zone: Hieraus kann keine definierte Verbindung isoliert werden.

5. Zone: Nach Umkristallisieren aus n-Hexan bei 183 K erhält man VI in Form orange-gelber Kristalle. Ausbeute 116 mg (8% bezogen auf I). Gef.: C, 63.1; H, 6.82. $C_{18}H_{23}MnO_3$ (342.32) ber.: C, 63.16; H, 6.77%.

6. Zone: Nach Umkristallisieren aus n-Hexan bei 183 K erhält man VII in Form gelber Nadeln. Ausbeute 53 mg (6% bezogen auf I). Gef.: C, 46.4; H, 4.02. $C_{16}H_{16}Mn_2O_6$ (414.17) ber.: C, 46.40; H, 3.89%.

Tetracarbonyl- η^3 -2-methyl-3E-(3(8),6-m-menthadien-6-yl)-2-buten-1-yl-mangan (VIII)

20 mg (0.06 mmol) VI werden in 5 ml n-Hexan gelöst. Bei 194 K wird die Lösung

TABELLE 7

KRISTALL- UND VERFEINERUNGSDATEN VON TRICARBONYL- $\eta^{3:CH}$ -2-METHYL-3E-(3(8)-6-m-MENTHADIEN-6-YL)-2-BUTEN-1-YL-MANGAN (VI) UND HEXACARBONYL- μ - $\eta^{3:CH:3:CH}$ -2,3,4,5-TETRAMETHYL-2,5-HEXADIEN-1,4-DIYL-DIMANGAN (VII)

Verbindung	VI	VII
Summenformel	$C_{18}H_{23}MnO_3$	$C_{16}H_{16}Mn_2O_6$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$C2/c$
<i>a</i>	1255.6(2) pm	1966.4(3) pm
<i>b</i>	1388.8(3) pm	1316.7(2) pm
<i>c</i>	2051.6(4) pm	678.1(2) pm
β	96.04(2)°	96.64(2)°
<i>V</i>	3.5577 nm ³	1.7439(11) nm ³
<i>Z</i>	8	4
<i>D</i> _{ber}	1.278 g cm ⁻³	1.58 g cm ⁻³
Kristallgrösse	0.38 × 0.46 × 0.42 mm ³	0.38 × 0.28 × 0.32 mm ³
2 θ -Messbereich	3 bis 50°	3 bis 55°
gemessene Reflexe	4655	2006
beobachtete Reflexe	2789	1750
Ablehnungskriterium	$F_o^2 > 3.00\sigma(F_o^2)$	$F_o^2 > 2.00\sigma(F_o^2)$
Parameterzahl	581	142
<i>R</i>	0.046	0.027
<i>R</i> _w	0.038	0.028

mit Kohlenmonoxid gesättigt, wobei ihre Farbe von gelb nach blassgelb umschlägt. Das n-Hexan wird bei 248 K i. Vak. entfernt, VIII bleibt als hellgelbes Öl zurück. Ausbeute 21 mg (100% bezogen auf VI). Gef.: C, 61.1; H, 6.60. $C_{19}H_{23}MnO_4$ (370.33) ber.: C, 61.62; H, 6.26%.

Röntgenstrukturanalysen von Tricarbonyl- $\eta^{3:CH}$ -2-methyl-3E-(3(8),6-m-menthadien-6-yl)-2-buten-1-yl-mangan (VI) und Hexacarbonyl- μ - $\eta^{3:CH:3:CH}$ -2,3,4,5-tetramethyl-2,5-hexadien-1,4-diyl-dimangan (VII)

Die Röntgenintensitäten von $C_{18}H_{23}Mn_2O_3$ (VI) und $C_{16}H_{16}Mn_2O_6$ (VII) wurden auf einem CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius) bei 293 K im ω -Betrieb unter Verwendung von monochromatischer Mo- K_α -Strahlung gesammelt. Die Kristall- und Verfeinerungsdaten für beide Komplexe sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Strukturfaktorenlisten sind auf Wunsch bei den Autoren abrufbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegnummer CSD 51636 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 XXVIII. Mitteilung: C.G. Kreiter, K.H. Franzreb, W. Michels und U. Schubert, Z. Naturforsch., B, 40 (1985) 1188.
- 2 M. Leyendecker und C.G. Kreiter, J. Organomet. Chem., 260 (1984) C67.
- 3 C.G. Kreiter, M. Leyendecker und W.S. Sheldrick, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 4 A. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 39 (1966) 543.
- 5 C.G. Kreiter und W. Lipps, Angew. Chem., 93 (1981) 191.
- 6 C.G. Kreiter und W. Lipps, Chem. Ber., 115 (1982) 973.
- 7 M.L. Ziegler, H. Haas and R.K. Sheline, Chem. Ber., 98 (1965) 2454.
- 8 H.E. Sasse und M.L. Ziegler, Z. Anorg. Allg. Chem., 392 (1972) 167.
- 9 M. Zöller und M.L. Ziegler, Z. Anorg. Allg. Chem., 425 (1976) 265.
- 10 M. Leyendecker und C.G. Kreiter, J. Organomet. Chem., 249 (1983) C31.
- 11 C.G. Kreiter und M. Leyendecker, J. Organomet. Chem., 280 (1985) 225.
- 12 V.A. Kormer, M.I. Lobach, N.N. Druz', V.I. Klepikova und N.V. Kiseleva, Dokl. Akad. Nauk. SSR, 246 (1979) 1372.
- 13 D.M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, E. Arnold Ltd., London, 1967.
- 14 G. Binsch und D.A. Kleier, AEC-Document No. COO-38-652, The Computation of Complex Exchange, Computer Program DNMR 3, Dep. of Radiation Laboratory, Notre Dame Univ., Indiana/USA, 1969.
- 15 H.L. Clarke, J. Organomet. Chem., 80 (1974) 155.
- 16 B.J. Brisdon, D.A. Edwards, J.W. White und M.G.B. Drew, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1980) 2129.
- 17 M. Brookhart, W. Lamanna und B. Humphrey, J. Amer. Chem. Soc., 104 (1982) 2117.
- 18 S.J. La Placa, W.C. Hamilton und J.A. Ibers, Inorg. Chem., 8 (1969) 1928.
- 19 B.A. Frenz und J.A. Ibers, in E.L. Muetterties, (Hrsg), Transition Metal Hydrides, Marcel Dekker, New York, 1971, S. 41
- 20 M.S. Wrighton und D.S. Ginley, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 2065.
- 21 A.F. Hepp und M.S. Wrighton, J. Amer. Chem. Soc., 103 (1981) 1258; 105 (1983) 5934.
- 22 L.J. Rothberg, N.J. Cooper, K.S. Peters und V. Vaida, J. Amer. Chem. Soc., 104 (1982) 3536.

- 23 H. Yesaka, T. Kobayashi, K. Yasufuku und S. Nagakura, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6249.
- 24 H.D. Kaesz, R.B. King und F.G.A. Stone, *Z. Naturforsch. B*, 15 (1960) 682.
- 25 M.L.H. Green und P.L. Nagy, *J. Chem. Soc.*, (1963) 189.
- 26 M. Cousins und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc.*, (1963) 889.
- 27 W. Lipps und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 185.
- 28 S.D. Ittel, F.A. Van-Catledge und J.P. Jesson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6905.
- 29 O.W. Howarth, C.H. McAteer, P. Moore und G.E. Morris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 506.
- 30 M. Brookhart, K. Cox, G.N. Cloke, J.C. Green, M.L.H. Green, P.M. Hare, J. Bashkin, A.E. Derome und P.D. Grebenik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 423.
- 31 P. Bladon, G.A.M. Munro, P.L. Pauson und C.A.L. Mahaffy, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) 79.
- 32 W. Lamanna und M. Brookhart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 989.
- 33 M. Brookhart, W. Lamanna und A.R. Pinhas, *Organometallics*, 2 (1983) 638.
- 34 M. Brookhart und A. Lukacs, *Organometallics*, 2 (1983) 649.
- 35 M. Brookhart und A. Lukacs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4161.
- 36 G. Michael, J. Kaub und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 37 G. Michael, J. Kaub und C.G. Kreiter, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 503.
- 38 C.G. Kreiter und G. Michael, unveröffentlichte Ergebnisse.