

## DIE PHOTOCHEMISCHE UMSETZUNG VON $\text{RMn}(\text{CO})_5$ ( $\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) MIT 1,3-BUTADIEN UND 1,3-PENTADIEN. INSERTION VON OLEFINEN IN $\text{Mn}-\text{C}$ -BINDUNGEN

WOLFGANG LIPPS und CORNELIUS G. KREITER \*

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

(Eingegangen den 13. Juli 1982)

### Summary

Irradiation of  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$  in the presence of 1,3-pentadiene gives the unstable compound *cis*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_8)$ . Thermally, the  $\eta^2\text{-C}_5\text{H}_8$  ligand is inserted into the  $\text{Mn}-\text{C}$  bond of the benzyl group and  $\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{C}_6\text{H}_5)$  is formed. Similarly  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  and  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$  react with 1,3-pentadiene and 1,3-butadiene directly to  $\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-enyl})$  complexes. These complexes result as mixtures of isomers, not separable by chromatography. Substitution of one carbonyl by the donor ligands  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  or  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  stabilizes the enyl ligands towards fast isomerization and several isomers of  $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3](\eta^3\text{-enyl})$  and  $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{As}(\text{CH}_3)_3](\eta^3\text{-enyl})$  have been isolated. They were characterized by IR and NMR spectroscopy and by elemental analysis, their composition and configurations were determined.

### Zusammenfassung

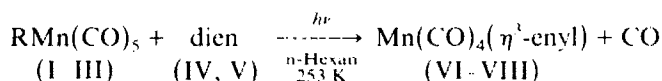
Die Bestrahlung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$  in Gegenwart von 1,3-Pentadien ergibt instabiles *cis*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_8)$ . Thermisch wird der  $\eta^2\text{-C}_5\text{H}_8$ -Ligand in die  $\text{Mn}-\text{C}$ -Bindung der Benzylgruppe insertiert, wobei  $\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{C}_6\text{H}_5)$  anfällt. Gleichermassen reagieren  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$  mit 1,3-Pentadien und 1,3-Butadien gleich direkt zu  $\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-enyl})$ . Diese Komplexe fallen als Isomerengemische an, die chromatographisch nicht trennbar sind. Die Substitution eines Carbonyls durch die Donorliganden  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  oder  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  stabilisiert die Enylliganden gegenüber rascher Isomerisierung und macht die Isolierung verschiedener Isomeren von  $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3](\eta^3\text{-enyl})$  und  $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{As}(\text{CH}_3)_3](\eta^3\text{-enyl})$  möglich. Diese wurden durch IR- und NMR-Spektroskopie wie durch Elementaranalyse charakterisiert, ihre Konstitution und Konfiguration wurde bestimmt.

## Einführung

Metallcarbonyle reagieren mit konjugierten Dienen thermisch oder photochemisch unter Verdrängung von einem oder zwei CO-Liganden meist zu  $\eta^2$ - bzw.  $\eta^4$ -Dien-Komplexen [1]. Ist zusätzlich am Metall ein Hydrid gebunden, so kann dessen Übertragung auf das Dien und die Bildung von Enylkomplexen erwartet werden [2].

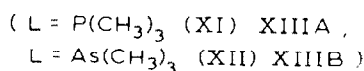
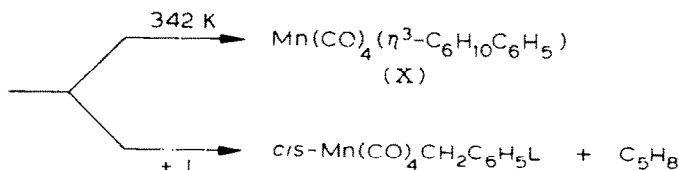
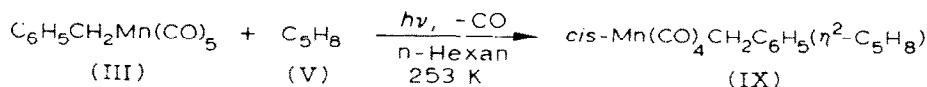


Im folgenden sollen unsere Ergebnisse der photochemisch induzierten Umsetzung von  $\text{RMn}(\text{CO})_5$  ( $\text{R} = \text{H}$  (I),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (II),  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (III)) mit 1,3-Butadien (IV) und *trans*-1,3-Pentadien (V) diskutiert werden. Führt man die Bestrahlung bei 253 K durch, so kann IR-spektroskopisch im allgemeinen direkt die Bildung von Tetracarbonyl- $\eta^3$ -enyl-mangan VI–VIII beobachtet werden, ein Verbindungstyp, der bereits länger bekannt [3] und auf anderen Wegen synthetisiert werden kann [3,4].



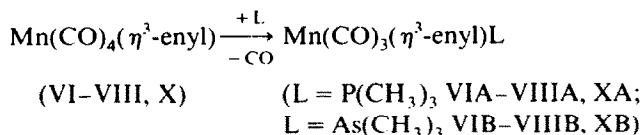
|                                                    | dien = $\text{C}_4\text{H}_6$ (IV)                       | $\text{C}_5\text{H}_8$ (V)                                |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
|                                                    | $\eta^3$ -enyl                                           |                                                           |
| $\text{R} = \text{H}$ (I)                          | –                                                        | $\eta^3\text{-C}_5\text{H}_9$ (VI)                        |
| $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (II)             | $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_6\text{-C}_6\text{H}_5$ (VII) | $\eta^3\text{-C}_5\text{H}_8\text{-C}_6\text{H}_5$ (VIII) |
| $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (III) | $\eta^3\text{-C}_5\text{H}_8\text{C}_6\text{H}_5$ (VIII) |                                                           |

Einblick in den Ablauf der Reaktion gewährt die Umsetzung von III mit V. Hier entsteht ebenfalls ein *cis*- $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Komplex, dessen CO-Valenzschwingungen zeigen jedoch deutlich andere Werte als VI–VIII. Erst nach Erhitzen am Rückfluss entsteht aus dem Primärprodukt IX der  $\eta^3$ -Enylkomplex X. Da  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  oder  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  aus IX das 1,3-Pentadien rasch verdrängt, dürfte es sich hierbei um einen  $\eta^2$ -Pentadien-Komplex handeln, dessen Isolierung bislang allerdings nicht gelungen ist.



Die  $\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-enyl})$ -Komplexe lassen sich mit Ausnahme von VI nicht chromatographisch reinigen. Offenbar induziert das Trägermaterial *EZ*-Isomerisierungen und/oder 1,4-H-Verschiebungen im Enylliganden. Setzt man die Reaktionsgemische mit  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  oder  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  um, so wird ein CO-Ligand leicht verdrängt [5–7]. Die substituierten  $\eta^3$ -Enyl-Komplexe lassen sich im Gegensatz zu VII, VIII und X durch präparative HPLC weitgehend auftrennen.

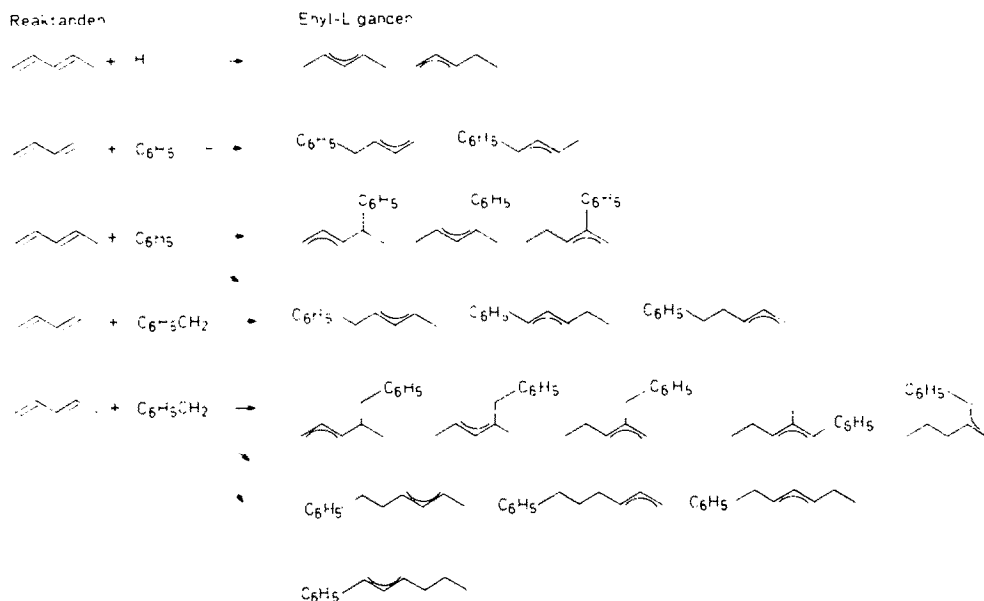
Mitunter enthält eine Zone auch zwei Isomere. Tabelle 1 gibt eine Übersicht der isolierten Enylkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-enyl})\text{L}$ .



Die Umsetzungen von II oder III mit V liefern nach der Substitution mit  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  (XI) oder  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  (XII) als Nebenprodukte VIA bzw. VIB. Zusätzlich fällt bei der Umsetzung von III mit V wegen der Bildung von IX, XIII A und XIII B an.

### Stereochemie von $\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-enyl})$ - und $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}(\eta^3\text{-enyl})$ -Komplexen

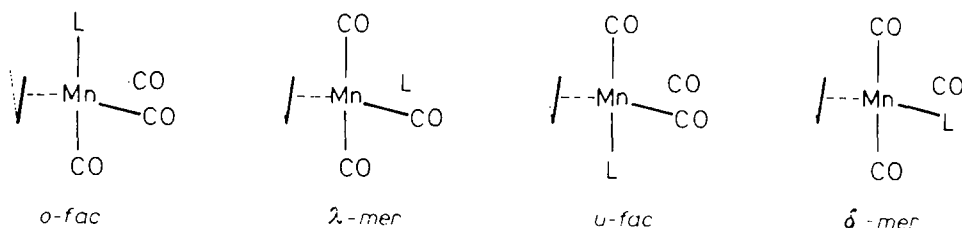
Durch Übertragung von Hydrid- oder Organyl-Liganden auf unsymmetrische konjugierte Diene können  $\eta^3$ -Enyl-Liganden unterschiedlicher Konstitution resultieren. Bei gleicher Konstitution sind maximal vier Stereoisomere denkbar. H-Verschiebungen liefern verschiedene Konstitutionsisomere, *EZ*-Isomerisierung verschiedene Stereoisomere. In folgendem Schema sind die Enylliganden zusammengefasst, die durch Reaktion von  $\text{RMn}(\text{CO})_5$  (I–III) mit den Dienen IV und V resultieren könnten.



SCHEMA 1.

Schema 1 zeigt die möglichen Konstitutionsisomeren in der *E*- bzw. *EE*-Form. Bei einem Substituenten an einem terminalen Enyl-C-Atom sind zwei (*E* und *Z*), bei zwei gleichen Substituenten an beiden terminalen Enyl-C-Atomen drei (*EE*, *EZ*=*ZE*, *ZZ*) und bei zwei verschiedenen Substituenten vier (*EE*, *EZ*, *ZE*, *ZZ*) Stereoisomere denkbar. Formal nimmt der  $\eta^3$ -Enyl-Ligand in  $\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-enyl})$  oder in  $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}(\eta^3\text{-enyl})$  zwei *cis*-ständige Koordinationsstellen in oktaedrischen Komplexen ein [6-8]. Enyl-Liganden mit  $C_1$ -Symmetrie verlieren durch die Koordination am Metall die Spiegelebene als Symmetrie-Element und ergeben Enantiomere.

Substituiert man einen CO-Liganden in VI-VIII oder X durch die Donorliganden XI und XII, so können vier verschiedene Isomere resultieren, je zwei mit facialen bzw. meridionalen  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Gruppierungen.



Bei Komplexen mit  $C_{2v}$ -Enyl-Liganden sind  $\lambda$ -mer und  $\delta$ -mer Enantiomere, bei Komplexen mit  $C_1$ -Enyl-Liganden Diastereomere.

## IR-Spektren

Die Tetracarbonyl-Komplexe VI-X und XIII A, XIII B zeigen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich je vier Banden, entsprechend *cis*-disubstituierten, oktaedrischen  $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexen [9]. Schultern und Bandenverbreiterungen weisen bei VI-VIII und X auf Isomerengemische hin.

TABELLE 1

PRODUKTE DER REAKTION VON  $\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-enyl})$  (VI-VIII, X) MIT  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  (XI) UND  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  (XII) (Isomere sind durch Zahlen, die der Stellung des Enylsystems und Buchstaben, die der Konfiguration am Mangan entsprechen, gekennzeichnet)

| $\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-enyl})$                                     | L                          | Reaktionsprodukte                                                                                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_9)$ (VI)                       | $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  | $\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_9)[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ (VIA)                                                                          |
|                                                                                  | $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ | $\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_9)[\text{As}(\text{CH}_3)_3]$ (VIB)                                                                         |
| $\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_6\text{C}_6\text{H}_5)$ (VII)  | $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  | $\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_6\text{C}_6\text{H}_5)[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$<br>( <i>o</i> -2-VIIA), ( <i>u</i> -2-VIIA)                |
|                                                                                  | $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ | $\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_6\text{C}_6\text{H}_5)[\text{As}(\text{CH}_3)_3]$ (1-VIIIB)                                                 |
| $\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_8\text{C}_6\text{H}_5)$ (VIII) | $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  | $\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_8\text{C}_6\text{H}_5)[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$<br>( <i>f</i> -1-VIIIA), ( <i>m</i> -1-VIIIA), (2-VIIIA)   |
|                                                                                  | $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ | $\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_8\text{C}_6\text{H}_5)[\text{As}(\text{CH}_3)_3]$ (1-VIIIB)                                                 |
| $\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{C}_6\text{H}_5)$ (X) | $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  | $\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{C}_6\text{H}_5)[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$<br>( <i>f</i> -1-XA), ( <i>m</i> -1-XA), (2-XA), (3-XA) |
|                                                                                  | $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ | $\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{C}_6\text{H}_5)[\text{As}(\text{CH}_3)_3]$ (1-XB)<br>(3-XB)                                       |

TABELLE 2

$\nu(\text{CO})$ -SCHWINGUNGEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) UND KRAFTKONSTANTEN ( $\text{Nm}^{-1}$ ) DER  $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -KOMPLEXE VI-X, XIII A UND XIII B IN *n*-HEXAN-LÖSUNG

| Komplex | $A_1^{(1)}$ | $B_1$ | $A_1^{(2)}$       | $B_2$             | $k_1$ | $k_2$ | $k_i$ |
|---------|-------------|-------|-------------------|-------------------|-------|-------|-------|
| VI      | 2060        | 1985  | 1970              | 1956              | 1562  | 1642  | 25    |
| VII     | 2063        | 1993  | 1975              | 1960              | 1570  | 1652  | 24    |
|         |             |       | 1979 <sup>a</sup> | 1954 <sup>a</sup> |       |       |       |
| VIII    | 2062        | 1990  | 1972              | 1958              | 1565  | 1649  | 25    |
|         |             |       |                   | 1962 <sup>a</sup> |       |       |       |
| IX      | 2062        | 1990  | 1979              | 1955              | 1578  | 1648  | 24    |
|         |             |       | 1976 <sup>a</sup> | 1956 <sup>a</sup> |       |       |       |
| X       | 2062        | 1992  | 1975              | 1961              | 1570  | 1650  | 24    |
| XIII A  | 2059        | 1993  | 1966              | 1942              | 1553  | 1650  | 23    |
| XIII B  | 2052        | 1989  | 1966              | 1942              | 1554  | 1643  | 23    |

<sup>a</sup> Schulter.

Die  $\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-enyl})\text{L}$ -Komplexe VIA- VIIIA, XA, VIB-VIIIB und XB ergeben drei  $\nu(\text{CO})$ -Banden, deren Intensitäten Rückschlüsse auf faciale oder meridionale  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Gruppen zulassen [10]. So deuten die  $\nu(\text{CO})$ -Spektren der nicht trennbaren Gemische *f*-1-VIIIA, *m*-1-VIIIA und *f*-1-XA, *m*-1-XA auf faciale und meridionale Komplexe, das Gemisch von *o*-2-VIIA, *u*-2-VIIA auf zwei verschiedene faciale Komplexe hin. Alle übrigen Tricarbonyl-Komplexe sind facial konfiguriert. Die Komplexe 1-VIIB, 1-VIIIB und 1-XB, die an einem terminalen Enyl-C-Atom

TABELLE 3

$\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) UND CO-KRAFTKONSTANTEN ( $\text{Nm}^{-1}$ ) DER  $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}(\eta^3\text{-enyl})$ -KOMPLEXE IN *n*-HEXAN-LÖSUNGEN

| Komplex                              | $A^{(1)}$ | $A''$             | $A^{(2)}$         | $k_1$ | $k_2$ | $k_i$           |
|--------------------------------------|-----------|-------------------|-------------------|-------|-------|-----------------|
| VIA                                  | 2000      | 1920              | 1907              | 1505  | 1534  | 45              |
| VIB                                  | 2000      | 1917              | 1910              | 1514  | 1529  | 45              |
| <i>o</i> -2-VIIA, <i>u</i> -2-VIIA   | 2003      | 1924              | 1910              | 1509  | 1540  | 45              |
|                                      |           | 1933 <sup>a</sup> | 1903 <sup>a</sup> |       |       |                 |
| 1-VIIB                               | 2000      | 1922              | 1914              | 1517  | 1535  | 43              |
|                                      |           |                   | 1907 <sup>a</sup> |       |       |                 |
| <i>f</i> -1-VIIIA, <i>m</i> -1-VIIIA | 2005      | 1924              | 1910              | 1510  | 1541  | 46 <sup>b</sup> |
|                                      |           |                   |                   | 1475  | 1558  | 42 <sup>c</sup> |
| 2-VIIIA                              | 2000      | 1921              | 1910              | 1510  | 1534  | 44              |
| 1-VIIIB                              | 2000      | 1924              | 1915              | 1517  | 1537  | 42              |
|                                      |           |                   | 1907 <sup>a</sup> |       |       |                 |
| <i>f</i> -1-XA, <i>m</i> -1-XA       | 2000      | 1924              | 1910              | 1507  | 1538  | 43 <sup>b</sup> |
|                                      |           |                   |                   | 1474  | 1554  | 41 <sup>c</sup> |
| 2-XA, 3-XA                           | 2002      | 1922              | 1908              | 1506  | 1537  | 45              |
| 1-XB                                 | 2000      | 1924              | 1912              | 1502  | 1538  | 44              |
|                                      |           |                   | 1907 <sup>a</sup> |       |       |                 |
| 3-XB                                 | 2000      | 1917              | 1910              | 1514  | 1529  | 45              |

<sup>a</sup> Schulter. <sup>b</sup> Kraftkonstanten für faciale  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Gruppierung. <sup>c</sup> Kraftkonstanten für meridionale  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Gruppierung.

eine Phenylgruppe tragen, zeigen eine Aufspaltung der niederfrequenten A-Bande, was auf verschiedene Rotamere hindeutet. Die Kraftkonstanten aller Komplexe (Tab. 2, 3) sind näherungsweise [11] berechnet.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der isolierten η<sup>3</sup>-Enyl-Komplexe VI, VIA, VIIIA, XA, VIB–VIIIB und XB (Tab. 4) lassen eindeutige Schlüsse auf die Struktur der aus I–III mit IV–V und XI–XII gebildeten Enyl-Komplexe zu. Aus der Signalaufspaltung des zentralen Enylprotons folgt unmittelbar Zahl und Stellung der Substituenten an den terminalen Enylkohlenstoffatomen [12]. Die Art dieser Substituenten ergibt sich unzweideutig aus den zugehörigen, meist recht einfachen Signalen. Durch Homo-Entkopplungsexperimente können kompliziertere Spinsysteme, vor allem bei Isomerengemischen, weitgehend analysiert werden. Bei den P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-haltigen Komplexen VIA–VIIIA und XA treten <sup>31</sup>P–<sup>1</sup>H-Kopplungen zwischen dem P-Atom und den Enylprotonen auf.

Für dynamische Effekte wie leichte *EZ*-Isomerisierungen, die an zahlreichen Allyl-Komplexen schon beobachtet wurden [13] oder polytope Umlagerungen der Ligandensphäre des Mangans [14] gibt es bei den untersuchten Verbindungen keine Hinweise. In der NMR-Zeitskala sind die Komplexe bei Raumtemperatur starr.

Besonders einfach sind die Spektren der Pentenyl-Komplexe VI, VIA und VIB. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von VI zeigt sieben Signale (3/12/3/4/1/1/3) (Tab. 4). Das am stärksten entschirmte Signal bei δ 3.90 ppm besteht aus einem Triplet (*J* 10.9 Hz) und einem Doppeldublett (*J* 12.0; 8.5 Hz), welches etwa die halbe Intensität des Triplets aufweist. Ordnet man diese Signale zentralen Enylprotonen

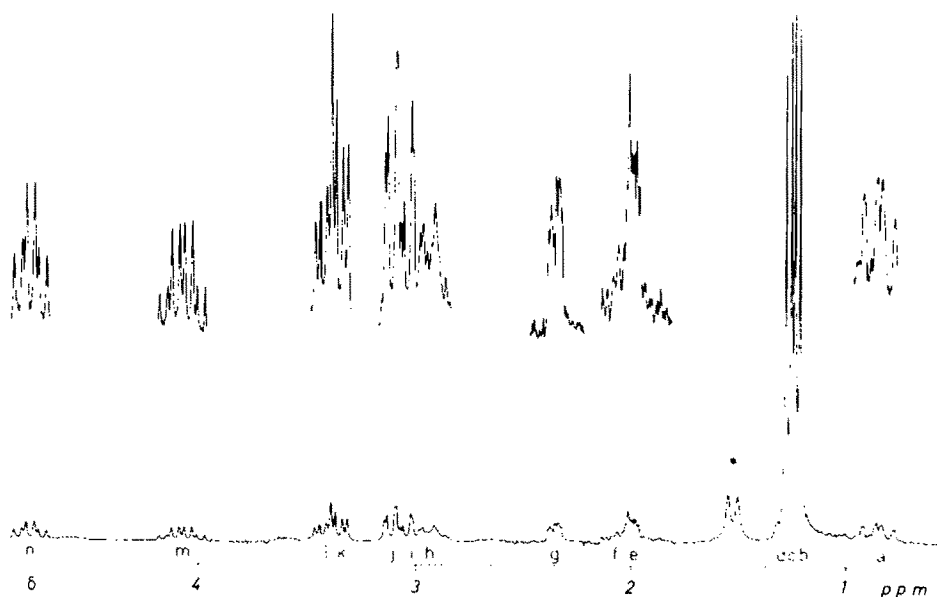


Fig. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Mn(CO)<sub>3</sub>[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](η<sup>3</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) (2-VIA) in Methylenchlorid-*d*<sub>2</sub>. Das Phenylsignal bei δ 7.20 ppm ist weggelassen. \* Verunreinigung.

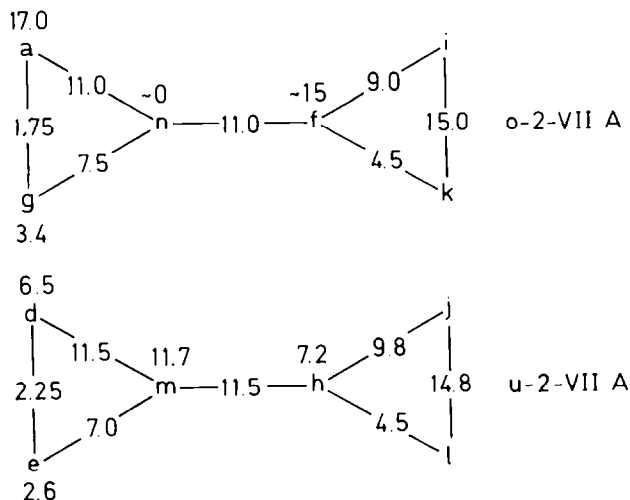


Fig. 2. Protonenorten-Kopplungskonstanten-Diagramme der beiden Isomeren von  $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3](\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-C}_3\text{H}_4)$  (2-VIIA). Die Phenylprotonen bleiben unberücksichtigt. Die Zahlen zwischen den Buchstaben geben geminale und vicinale  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten, die übrigen Zahlen  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungen in Hz an.

von zwei Isomeren von VI zu, so muss das Triplet einem *EE*-2-Penten-4-yl, das Doppeldublett einem *EZ*-2-Penten-4-yl-Komplex entsprechen. Die übrigen Signale, ein Methyl-dublett mit der relativen Intensität 12, ein Multiplett (4) und zwei kleinere Methyl-dubletts (3, 3) nebst 2 Multipletts (1,1), vervollständigen das Bild und lassen die Bestimmung des Isomerenverhältnisses von *EE*/*EZ* = 2/1 zu.

Weitere kleine Signale, vor allem ein Methyl-triplett bei  $\delta$  0.8 ppm, deuten auf das Vorhandensein einer geringen Menge an einen 1-Penten-3-yl-Komplex [14] hin, dessen übrige Signale jedoch von den Hauptprodukten so überlagert werden, dass sie sich einer genauen Analyse entziehen. Die Spektren von VIA und VIB zeigen nur noch die Signale des *EE*-2-Penten-4-yls im Verhältnis 6/2/1 und zusätzlich ein Dublett (Intensität 9) für die P-Methylgruppen bzw. ein Singulett (Intensität 9) für die As-Methylgruppen. H(3) in VIA zeigt keine  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung. Sowohl VIA als auch VIB besitzen  $C_s$ -Symmetrie, was im Einklang mit den  $\nu(\text{CO})$ -Banden auf eine der beiden facialen Ligandanordnungen hinweist. Wegen des Fehlens der  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung von H(3) nehmen wir unter Berücksichtigung der Befunde an 2-VIIA für VIA die *o-fac*-Anordnung an und dehnen dies auch auf VIB aus.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2-VIIA besteht aus 10 Signalen der relativen Intensität 1/19/2/1/1/2/2/1/1/10 (Fig. 1). Das intensivste Signal setzt sich aus zwei gleichintensiven P-Methyl-dubletts zusammen, woraus unmittelbar auf ein 1/1-Isomerengemisch zu schließen ist, die ein weiteres Signal überlagern. Das Multiplett mit der Intensität 10 ist für Phenylprotonen charakteristisch. Bei  $\delta$  4.73 ppm erscheint ein Doppel-triplett, typisch für das zentrale Proton eines terminal einfach *E*-substituierten Enylliganden [12]. Ein zweites Signal, ebenfalls dem zentralen Proton eines einfach *E*-substituierten Enylliganden zuzuordnen, ist das Doppeltri-

TABELLE 4

<sup>1</sup>H-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON Mn(CO)<sub>4</sub>(η<sup>3</sup>-enyl) (VI), Mn(CO)<sub>3</sub>[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](η<sup>3</sup>-enyl) (VIA–VIII, XA) UND Mn(CO)<sub>3</sub>[As(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](η<sup>3</sup>-enyl) (VIB–VIII, XB) (δ in ppm rel. TMS. In Klammern Signalformen (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett) und relative Intensitäten. Lösungsmittel Benzol-d<sub>6</sub>, R.T. <sup>3</sup>J(HH)-Kopplungskonstanten der Enyl-Protonen in Hz)

|                                                                                                                                                                                                |      | H(1)        | H(2)        | H(3)       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-------------|-------------|------------|
| Mn(CO) <sub>4</sub> (η <sup>3</sup> -CH <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> ) (VI)                                                                                    | (EE) | 1.36(d,6)   | 1.96(m,2)   | 3.90(t,1)  |
|                                                                                                                                                                                                | (EZ) | 1.39(d,3)   | 2.74(m,1)   | 3.89(dd,1) |
| Mn(CO) <sub>3</sub> [P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](η <sup>3</sup> -CH <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> ) (VIA)                                                |      | 1.68(d,6)   | 1.39(m,2)   | 4.38(t,1)  |
| Mn(CO) <sub>3</sub> [As(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](η <sup>3</sup> -CH <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> ) (VIB)                                               |      | 1.72(d,6)   | 1.54(m,2)   | 4.40(t,1)  |
| Mn(CO) <sub>3</sub> [P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](η <sup>3</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ) (o-2-VIIA)                             |      | 0.87(dd,1)  | 4.73(dt,1)  | 2.07(m,1)  |
|                                                                                                                                                                                                |      | 2.35(ddd,1) |             |            |
| (u-2-VIIA)                                                                                                                                                                                     |      | 1.31(dd,1)  | 4.11(ddt,1) | 2.97(m,1)  |
|                                                                                                                                                                                                |      | 2.00(ddd,1) |             |            |
| Mn(CO) <sub>3</sub> [As(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](η <sup>3</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> ) (1-VIIIB)                             |      | 2.48(d,1)   | 5.26(m,1)   | 1.76(m,1)  |
| Mn(CO) <sub>3</sub> [P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](η <sup>3</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) (f-1-VIIIA)              |      | 2.37(dd,1)  | 5.30(t,1)   | 1.65(m,1)  |
| (m-1-VIIIA)                                                                                                                                                                                    |      | 2.37(d,1)   | 5.09(t,1)   | 2.56(m,1)  |
| Mn(CO) <sub>3</sub> [P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](η <sup>3</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> ) (2-VIIIA)             |      | 3.36(dd,1)  | 1.51(m,1)   | 4.53(t,1)  |
|                                                                                                                                                                                                |      | 3.06(dd,1)  |             |            |
| Mn(CO) <sub>3</sub> [As(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](η <sup>3</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) (1-VIIIB)               |      | 2.53(d,1)   | 5.34(t,1)   | 1.82(dt,1) |
| Mn(CO) <sub>3</sub> [P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](η <sup>3</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) (f-1-XA)                 |      | 2.39(m,1)   | 5.34(t,1)   | ?          |
| (m-1-XA)                                                                                                                                                                                       |      | 2.39(m,1)   | 5.14(t,1)   | 2.60(m,1)  |
| Mn(CO) <sub>3</sub> [P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](η <sup>3</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) (2-XA)  |      | 3.39(dd,1)  | 1.50(m,1)   | 4.56(t,1)  |
|                                                                                                                                                                                                |      | 2.96(dd,1)  |             |            |
| Mn(CO) <sub>3</sub> [P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](η <sup>3</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> ) (3-XA)  |      | 2.75(t,2)   | 2.16(m,2)   | 1.40(m,1)  |
| Mn(CO) <sub>3</sub> [As(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](η <sup>3</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) (1-XB)                  |      | 2.55(d,1)   | 5.37(t,1)   | 1.88(m,1)  |
| Mn(CO) <sub>3</sub> [As(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](η <sup>3</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> ) (3-XB) |      | 2.77(t,2)   | 2.29(m,2)   | 1.57(m,1)  |

plett bei δ 4.11 ppm, welches durch <sup>31</sup>P-Kopplung (*J* 7.2 Hz) nochmals aufgespalten wird. Die Protonensorten-Kopplungskonstanten-Diagramme (Fig. 2) lassen sich nur mit dem *E*-1-Phenyl-2-buten-4-yl-Liganden vereinbaren.

Allein aufgrund der <sup>1</sup>H-NMR-Daten kann bei 2-VIIA zwischen den strukturellen Alternativen *o*-fac, *u*-fac, *λ*-mer und *δ*-mer nicht sicher unterschieden werden. Da das *ν*(CO)-Spektrum für das Vorliegen zweier facialer Komplexe spricht, ordnen wir die Signale a, f, g, i, k, n einem *o*-fac, die Signale d, e, h, j, l, m einem *u*-fac-Komplex zu. Die <sup>31</sup>P–<sup>1</sup>H-Kopplung (Fig. 2) der Enylprotonen wäre hiermit im Einklang.

1-VIIIB zeigt 5 Signale (9/4/1/1/5). Die beiden intensivsten Signale sind den As-Methylgruppen und einem Phenylrest zuzuordnen. Das Auftreten eines Methylsignals bei δ 1.76 ppm beweist die Stellung des Enylsystems an C(1)–C(3). Eine kleine Spin–Spin-Wechselwirkung zwischen dieser Methylgruppe und dem zentralen Enylproton H(2) führt zur Ausbildung einer Multipllettstruktur. Die Kopplungskonstante zwischen H(2) und H(3) kann nicht bestimmt werden, da H(3) vom Methylsignal überlagert wird und die Methylprotonen sowohl mit H(3) als auch mit H(2) in Spin–Spin-Wechselwirkung stehen. Trotzdem kann mit grosser Sicherheit auf einen *EZ*-1-Phenyl-1-buten-3-yl-Liganden in 1-VIIIB geschlossen werden.

1-VIIIB zeigt 7 Signale (9/3/1/2/1/1/5); wiederum kann die Zuordnung der intensivsten Signale zum As(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Liganden und zur Phenylgruppe erfolgen. Da

| H(4)       | H(5)      | H(6)       | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | E(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | <sup>3</sup> J(enyl)                                                   |
|------------|-----------|------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
|            |           |            |                               |                                  | 10.9; 10.9<br>12.0; 8.5<br>10.5; 10.5<br>10.4; 10.4<br>11.0; 11.0; 7.5 |
| 3.00(m,1)  | 0.93(d,3) |            |                               | 0.63(d,9)<br>0.59(s,9)           |                                                                        |
| 3.34(dd,1) |           |            | 7.20(m,5)                     | 1.25(d,9)                        |                                                                        |
| 3.07(dd,1) |           |            |                               |                                  |                                                                        |
| 3.39(dd,1) |           |            | 7.20(m,5)                     | 1.28(d,9)                        | 11.5; 11.5; 7.0                                                        |
| 3.05(dd,1) |           |            |                               |                                  |                                                                        |
| 1.76(s,3)  |           |            | 7.10(m,5)                     | 0.65(s,9)                        | 10.8; ~ 7                                                              |
| 1.99(m,2)  | 1.14(t,3) |            | 7.25(m,5)                     | 0.75(d,9)                        | 10.8; 10.8                                                             |
| 2.10(m,1)  | 1.14(t,3) |            | 7.25(m,5)                     | 0.77(d,9)                        | 10.6; 10.6                                                             |
| 1.99(m,1)  |           |            |                               |                                  |                                                                        |
| 1.51(m,1)  | 1.68(d,3) |            | 7.20(m,5)                     | 0.60(d,9)                        | 10.3; 10.3                                                             |
| 2.05(m,2)  | 1.15(t,3) |            | 7.20(m,5)                     | 0.69(s,9)                        | 10.8; 10.8                                                             |
| 1.82(m,2)  | 1.54(m,2) | 0.96(t,3)  | 7.20(m,5)                     | 0.77(d,9)                        | 10.4; 10.4                                                             |
| 2.19(m,2)  | 1.54(m,2) | 0.962(t,3) | 7.20(m,5)                     | 0.74(d,9)                        | 10.5; 10.5                                                             |
| 1.50(m,1)  | 1.95(m,2) | 1.09(d,3)  | 7.20(m,5)                     | 0.64(d,9)                        | 10.3; 10.3                                                             |
| 4.40(t,1)  | 1.40(m,1) | 1.68(d,3)  | 7.20(m,5)                     | 0.60(d,9)                        | 10.0; 10.0                                                             |
| 2.14(m,1)  | 1.57(m,2) | 0.96(t,3)  | 7.25(m,5)                     | 0.70(s,9)                        | 10.3; 10.3                                                             |
| 1.19(m,1)  |           |            |                               |                                  |                                                                        |
| 4.43(t,1)  | 1.57(m,1) | 1.72(d,3)  | 7.15(m,5)                     | 0.54(s,9)                        | 10.5; 10.5                                                             |

das Methylsignal des Phenylpentenyls als Triplett erscheint, ist die Enylgruppe an C(1)–C(3) bewiesen. Aus der Triplettstruktur von C(2) ( $J$  10.8 Hz) folgt unmittelbar *EE*-Konfiguration.

Ähnliche Signale wie für 1-VIIIB wurden für 1-VIIIA erhalten, allerdings sind einige Signale zweimal vorhanden, andere wiederum weisen demgegenüber überhöhte Intensität auf. An den P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Dubletts kann ein Isomerenverhältnis von 3/2 bestimmt werden. Durch Entkopplungsexperimente ergibt sich die in Tab. 4 angegebene Zuordnung. Da beide Isomeren den *EE*-1-Phenyl-1-penten-3-yl-Liganden enthalten, müssen sie sich bezüglich der Konfiguration am Mangan unterscheiden. Wiederum erlaubt das NMR-Spektrum keine eindeutige Aussage, welche zwei der vier möglichen Konfigurationen, nebst Enantiomeren, vorliegen. Da die zentralen Enylprotonen H(2) keine <sup>31</sup>P–<sup>1</sup>H-Kopplung zeigen, müssen es andere Konfigurationen als bei 2-VIIA sein. Probeweise nehmen wir für das in höherer Population anfallende Isomere *o-fac*-Konfiguration, für das andere *mer*-Konfiguration an, wobei der Phenylring dem P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Liganden benachbart sein könnte.

Für das dritte, rein isolierbare Isomere 2-VIIIA, lassen sich die 7 Signale (9/2/3/1/1/1/5) eindeutig zuordnen und mit dem *EE*-1-Phenyl-2-penten-4-yl-Liganden vereinbaren. Typisch ist das Methyl dublett bei  $\delta$  1.68 ppm und das Triplett ( $J$  10.3 Hz) von H(3).

Die Signale von 1-XA gleichen weitgehend denen von 1-VIIIA, zusätzlich beobachtet man eine weitere Methylengruppe. Die Zuordnung der Signale wird in Anlehnung zu 1-VIIIA getroffen. Für den Enylligand wird *EE*-1-Phenyl-1-hexen-3-yl-Struktur. angenommen. Die beiden Isomeren liegen vermutlich als *o-fac-mer*-Gemisch (3/2) vor.

Das Isomerengemisch 2-XA, 3-XA (2/3) ergibt ein Spektrum, welches zwei Sätze von Signalen erkennen lässt. Die Signale, die 3-XA zugeordnet werden, entsprechen denen von 3-XB (siehe unten), woraus auf eine vergleichbare Struktur mit 1-Phenyl-3-hexen-5-yl-Ligand geschlossen werden kann. Die 2-XA zugeordneten Signale sprechen für einen *EE*-disubstituierten Enylliganden mit einer Benzyl- und einer Ethylgruppe, d. h. es handelt sich um einen 1-Phenyl-2-hexen-4-yl-Komplex.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1-XB gleicht weitgehend dem von 1-VIIIB. Die Signale können sicher zugeordnet werden und stützen die Annahme eines *EE*-1-Phenyl-1-hexen-3-yl-Komplexes.

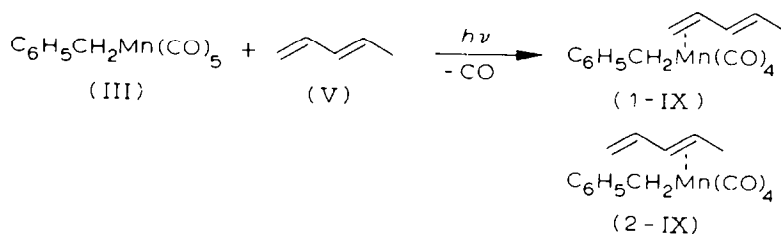
Der zweite aus III, V und XII resultierende Komplex 3-XB zeigt 7 Signale (9/2/3/2/2/1/5). Das Triplett des zentralen Enylprotons bei  $\delta$  4.43 ppm ( $J$  10.5) und das Methyldublett bei  $\delta$  1.72 ppm beweisen das Vorliegen des *EE*-1-Phenyl-3-hexen-5-yl-Liganden.

## Diskussion

Die Produkte der photochemischen Reaktion von  $\text{RMn(CO)}_5$  (I–III) mit den konjugierten Dienen IV–V lassen aufgrund ihrer spektroskopisch abgesicherten Konstitution und Konfiguration Schlüsse auf den Reaktionsablauf zu. Mit Ausnahme von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Mn(CO)}_5$  (III) und 1,3-Pentadien (V) kann selbst bei 253 K unmittelbar nur die Entstehung von  $\text{Mn(CO)}_4(\eta^3\text{-enyl})$  (VI–VIII) beobachtet werden. Dagegen ergeben III und V ein in Lösung stabiles Zwischenprodukt IX, welches sich erst bei erhöhten Temperaturen in den  $\eta^3$ -Enyl-Komplex X umlagert. Bei IX handelt es sich um einen *cis*- $\text{Mn(CO)}_4(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_8)$ -Komplex, in dem der  $\eta^2\text{-C}_5\text{H}_8$ -Ligand rasch gegen Donorliganden ausgetauscht werden kann. Die Annahme entsprechender Zwischenprodukte bei der Entstehung von VI–VIII liegt nahe.

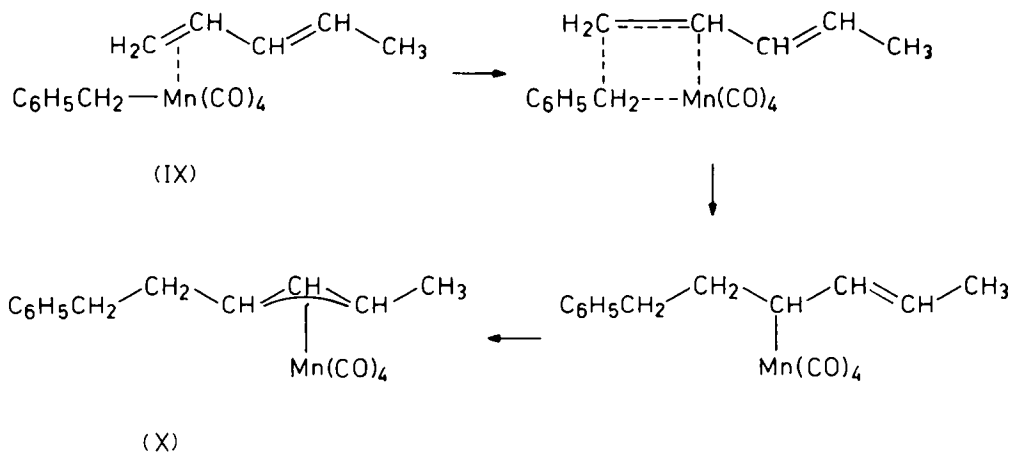
Die höhere thermische Stabilität von IX führen wir auf zwei Effekte zurück. Zum einen ist die Mn–C-Bindung der Benzylgruppe offenbar schwerer durch andere Moleküle angreifbar und damit einer Insertion weniger zugänglich als die Mn–H- oder Mn–C-Bindung in I und II. Zum anderen scheint der  $\eta^2$ -1,3-Pentadien-Ligand weniger bereitwillig eine Insertion zu ergeben als  $\eta^2$ -1,3-Butadien. Diese Überlegung wird gestützt durch die sofortige Entstehung von VIII bei der Bestrahlung von III in Gegenwart von IV bzw. aus II und V sowie durch die Entstehung von VI aus I und V.

Prinzipiell kann V zwei unterschiedliche  $\eta^2$ -Komplexe bilden, je nachdem ob die 1- oder 3-C–C-Doppelbindung an das Metall koordiniert wird:



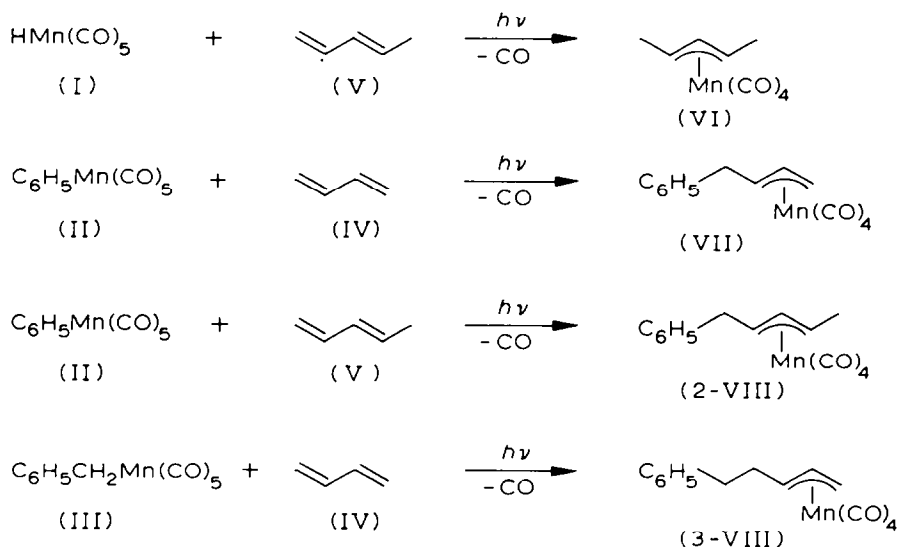
Nimmt man, analog der Ziegler-Natta-Olefinpolymerisation [15–17], eine Insertion der koordinierten Doppelbindung in die Mn–C-Bindung an, so kann dies nur bei 1-IX geschehen, da ausschliesslich 1-Phenylhexenyl-Komplexe erhalten werden. Die Insertionsreaktion in 2-IX hätte dagegen 4-Benzylpentenyl-Komplexe zur Folge.

Die Einschleibsreaktion ergibt einen  $\sigma$ -Enylkomplex mit Koordinationslücke, wie er als Übergangszustand beim *E-Z*-Protonenaustausch von  $\eta^3$ -Allyl-Komplexen diskutiert wird [18,19], der sich dann rasch in den  $\eta^3$ -Enylkomplex umlagert:

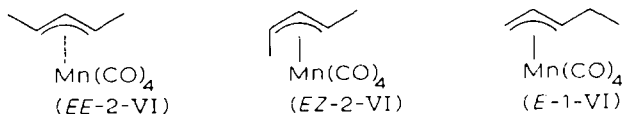


Möglicherweise entsteht aus III und V bevorzugt 2-IX, was mit den besseren Donoreigenschaften methyl-substituierter C–C-Doppelbindungen [20] im Einklang wäre. 2-IX wird erst bei höheren Temperaturen in 1-IX umgelagert, womit man die relative Stabilität von IX erklären könnte.

Überträgt man diese Vorstellungen auf die Reaktionen von I–III mit IV–V so sollten als Primärprodukte folgende  $(\text{CO})_4\text{Mn}(\eta^3\text{-enyl})$ -Komplexe entstehen:

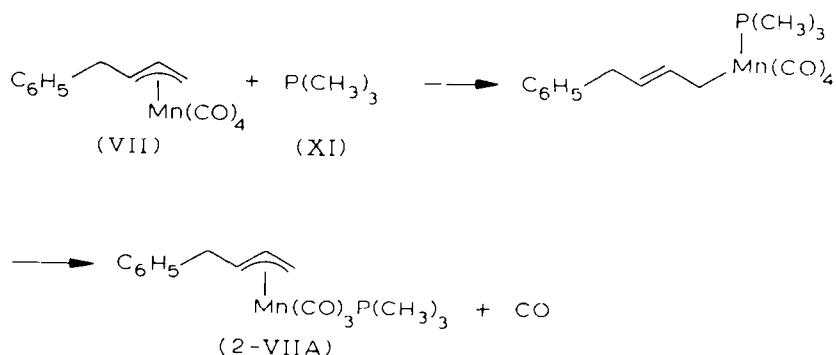


Die Umsetzung von I mit V ergibt drei Isomere:



Wegen der notwendigen Reinigungsschritte des Rohprodukts kann nicht entschieden werden, ob diese Isomeren bereits bei der Photoreaktion anfallen oder am Trägermaterial entstehen.

Die Reaktion von VI–VIII und X mit den Basen  $\text{P(CH}_3)_3$  (XI) oder  $\text{As(CH}_3)_3$  (XII) könnte mit einer  $\sigma$ -Allyl-Zwischenstufe erklärt werden, z. B.



Unter CO-Abspaltung entsteht der substituierte  $\eta^3$ -Enylkomplex. Ebenfalls basenkatalysiert laufen, vor allem bei höheren Temperaturen und mit  $\text{As(CH}_3)_3$  (XII) als Base, auch 1,4-H-Verschiebungen ab. Hierbei wandert das Enylsystem letztlich bis zum phenylsubstituierten C(1). Leicht induzierbare *EZ*-Isomerisierungen und 1,4-H-Verschiebungen am Trägermaterial sind wohl auch der Grund, weswegen die  $\text{Mn(CO)}_4(\eta^3\text{-enyl})$ -Komplexe VII, VIII und X nicht chromatographisch aufgetrennt werden können.

Die Konfiguration der  $\text{P(CH}_3)_3$ - und  $\text{As(CH}_3)_3$ -Komplexe ist bevorzugt facial, wobei wir von den beiden facialen Isomeriemöglichkeiten *o*-facial den Vorzug geben.

Nur im Falle von VIIA sprechen die spektroskopischen Daten für das Vorliegen von *o*-facialen und *u*-facialen Isomeren. Gleichermassen bilden 1-VIIIA und 1-XA neben den bevorzugten *o*-facialen Isomeren auch meridionale Isomere aus. Solche werden nur bei Enylliganden mit einer Phenylgruppe am terminalen Enylkohlenstoff beobachtet, allerdings nur wenn  $\text{P(CH}_3)_3$  als Donorligand vorhanden ist. Die homologen  $\text{As(CH}_3)_3$ -Komplexe 1-VIIIB und 1-XB zeigen diese Isomerie nicht. Insgesamt ist festzuhalten, dass die photochemische Reaktion von  $\text{RMn(CO)}_5$ -Komplexen mit konjugierten Dienen recht selektiv abläuft. Die Verknüpfung des am Mangan gebundenen Liganden R erfolgt stets an einer Methylengruppe des eingesetzten Diens.  $\sigma$   $\pi$ -Umlagerungen und 1,4-H-Verschiebungen führen zu wenigen, meist *EE*-konfigurierten Enylliganden.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die benutzten Lösungsmittel waren über  $P_4O_{10}$  absolutiert, stickstoffgesättigt und über  $Al_2O_3$  (Mackery, Nagel & Co., neutral, Akt. Stufe I) filtriert ( $l = 50$ ,  $d = 3$  cm). Die photochemischen Reaktionen wurden in Duran-Bestrahlungsapparaturen durchgeführt.

UV-Lampe: TQ 150 (Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH). HPLC: Chromatograph: SP 8000 (Spectra Physics GmbH). Säulen: Kieselgel Si 60, Si 100, ID. 7 bzw. 16 mm (Knauer). Detektor: Differentialrefraktometer R 403 (Waters). NMR: WP-200, 200 MHz ( $^1H$ ) (Bruker). IR: Modell 297 (Perkin-Elmer). Masse: MAT 311 (Varian). C-H-Elementaranalyse: Microanalyzer 240 (Perkin-Elmer). Das  $Mn_2(CO)_{10}$  (Alfa, Ventron GmbH) wurde vor der Verwendung sublimiert.

$HMn(CO)_5$  (I) [21],  $C_6H_5Mn(CO)_5$  (II) [22],  $C_6H_5CH_2Mn(CO)_5$  (III) [22],  $P(CH_3)_3$  (XI) [23] und  $As(CH_3)_3$  (XII) [24] wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.

### 1. Tetracarbonyl- $\eta^3$ -(2-penten-4-yl)mangan (VI)

600 mg (3.06 mmol)  $HMn(CO)_5$  (I) und 1 ml *trans*-1,3-Pentadien (V) werden in 250 ml n-Hexan unter Durchleiten von  $N_2$  bei 253 K bestrahlt, bis IR-spektroskopisch keine Ausgangsverbindung nachweisbar ist. Die Lösung wird über Filterflocken filtriert und eingengt. Die Reinigung erfolgt durch HPLC am Kieselgel (Si 100) mit n-Hexan. Die erste Zone enthält den gewünschten Komplex VI, die zweite  $Mn_2(CO)_{10}$ . Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das gelbe, ölige VI bei 313 K ( $10^{-4}$  mbar) destilliert. Ausbeute: 70 mg (20% bez. auf I). Gef.: C, 46.1; H, 4.10.  $C_9H_9MnO_4$  (236.11) ber.: C, 45.78; H, 3.84; Mn, 23.27; O, 27.10%.

### 2. Tricarbonyl-donorligand- $\eta^3$ -enyl-mangan (VIA–VIIIA, XA, VIB–VIIIB, XB)

600 mg von  $RMn(CO)_5$  ( $R = H$  (I);  $C_6H_5$  (II);  $CH_2C_6H_5$  (III)) und 1 ml Dien (1,3-Butadien (IV), 1,3-Pentadien (V)) werden in 250 ml n-Hexan gelöst und bei 253 K bestrahlt. Der Reaktionsablauf wird IR-spektroskopisch verfolgt. Nach 60 min Bestrahlung filtert man die Reaktionslösung über Filterflocken, um Zersetzungsprodukte zu entfernen. Im Falle von III und V wird die filtrierte Lösung 30 min am Rückfluss erhitzt, wobei die IR-Banden des  $\eta^2-C_5H_8$ -Komplexes IX verschwinden. Die Bestrahlung mit nachfolgendem Erhitzen muss dreimal wiederholt werden.

Zum Schluss wird das Lösungsmittel entfernt und die erhaltenen  $Mn(CO)_4\eta^3$ -Enyl-Komplexe VI–VIII und X ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

Die  $Mn(CO)_4(\eta^3\text{-enyl})$ -Komplexe werden wieder in 100 ml Hexan gelöst und mit 1 ml  $P(CH_3)_3$  (XI) bzw.  $As(CH_3)_3$  (XII) versetzt. Die Lösungen mit XI werden bei Raumtemperatur 3–4 d gerührt. Dabei verschwinden die  $\nu(CO)$ -Banden der Tetracarbonyl. Mit XII ist 0.5–2 h Kochen am Rückfluss notwendig. Lösungsmittel und überschüssige Base werden abgezogen, der Rückstand in 100 ml Pentan aufgenommen, über 3 cm  $Al_2O_3$  filtriert und auf 20 ml eingengt. Nach Trennung durch HPLC werden die einzelnen Zonen zur Trockene gebracht, in 50 ml Pentan aufgenommen, die Lösung über Filterflocken filtriert und auf ca. 5 ml eingengt. Beim Abkühlen auf 195 K kristallisieren die Komplexe aus. Die Mutterlauge wird abdekantiert, die kristallinen Komplexe 3 h i.H.Vak. getrocknet.

3. *Tricarbonyl- $\eta^3$ -(1-phenyl-2-buten-4-yl)-trimethylphosphan-mangan (VIIA)*

Synthese gemäss 2. aus 600 mg (2.21 mmol)  $C_6H_5Mn(CO)_5$  (II) und je 1 ml 1,3-Butadien (IV) und  $P(CH_3)_3$  (XI) HPLC an Si 100, Hexan/Methylenchlorid 10/1. 4 Zonen. Die Zonen 1–3 enthalten äusserst geringe Mengen bisher nicht identifizierter Verbindungen. Die 4. Zone enthält VIIA. Gelbliche Kristalle. Ausbeute 110 mg (14% bez. auf II). Schmp. 316 K. MS:  $m/z = 346$  ( $M^+$ ). Gef.: C, 55.9; H, 5.86.  $C_{16}H_{20}MnO_3P$  (346.25) ber.: C, 55.50; H, 5.82; Mn, 15.87; O, 13.86; P, 8.95%.

4. *Tricarbonyl- $\eta^3$ -(1-phenyl-1-buten-3-yl)-trimethylarsan-mangan (VIIB)*

Synthese analog 2. aus 600 mg (2.21 mmol) II und je 1 ml IV und  $As(CH_3)_3$  (XII). Eine chromatographische Reinigung ist nicht notwendig. Zweimaliges Umkristallisieren aus Pentan liefert VIIB in Form analysenreiner, farbloser Blättchen. Ausbeute: 35 mg (4% bez. auf II). Schmp. 371 K. Gef.: C, 48.9; H, 5.05.  $C_{16}H_{20}AsMnO_3$  (390.19) ber.: C, 49.25; H, 5.17; As, 19.20; Mn, 14.08; O, 12.30%.

5. *Tricarbonyl- $\eta^3$ -(1-phenyl-1-penten-3-yl)-trimethylphosphan-mangan (1-VIIIA), Tricarbonyl- $\eta^3$ -(1-phenyl-2-penten-4-yl)-trimethylphosphan-mangan (2-VIIIA) und Tricarbonyl- $\eta^3$ -(2-penten-4-yl)-trimethylphosphan-mangan (VIA)*

Synthese gemäss 2. aus 2 mal 600 mg (2.21 mmol) II und je 1 ml 1,3-Pentadien (V) und XI. HPLC Si 100, Hexan/Methylenchlorid 10/1. 4 Zonen, von denen die 1. Zone wegen zu geringer Substanzmenge verworfen wurde.

2. Zone: VIA, gelbe Kristalle, Ausbeute 20 mg (2% bez. auf II). Schmp. 327 K. MS:  $m/z = 284$  ( $M^+$ ). Gef.: C, 46.9; H, 6.11.  $C_{11}H_{18}MnO_3P$  (287.17) ber.: C, 46.49; H, 6.38; Mn, 19.33; O, 16.89; P, 10.90%.

3. Zone: 1-VIIIA, gelbe Kristalle, Ausbeute 180 mg (11% bez. auf II). Schmp. 320 K. MS:  $m/z = 360$  ( $M^+$ ). Gef.: C, 57.1; H, 6.26.  $C_{17}H_{22}MnO_3P$  (360.27) ber.: C, 56.68; H, 6.16; Mn, 15.25; O, 13.32; P, 8.60%.

4. Zone: 2-VIIIA, gelbliche Kristalle, Ausbeute 130 mg (8% bez. auf II). Schmp. 319 K. MS:  $m/z = 360$  ( $M^+$ ). Gef.: C, 56.7; H, 6.11.  $C_{17}H_{22}MnO_3P$  (360.27) ber.: C, 56.68; H, 6.16; Mn, 15.25; O, 13.32; P, 8.60%.

6. *Tricarbonyl- $\eta^3$ -(2-penten-4-yl)-trimethylarsan-mangan (VIB) und Tricarbonyl- $\eta^3$ -(1-phenyl-1-penten-3-yl)-trimethylarsan-mangan (VIIB)*

Synthese analog 2. aus zweimal 600 mg (2.21 mmol) II und je 1 ml V und XII. HPLC Si 100, Hexan/Methylenchlorid 3/1. 2 Zonen.

1. Zone: VIB, farblose Kristalle, Ausbeute 22 mg (2% bez. auf II). Schmp. 316 K. Gef.: C, 40.4; H, 5.50.  $C_{11}H_{18}AsMnO_3$  (328.12) ber.: C, 40.27; H, 5.53; As, 22.83; Mn, 16.74; O, 14.63%.

2. Zone: VIIB, gelbliche Kristalle, Ausbeute 285 mg (16% bez. auf II). Schmp. 331 K. Gef.: C, 50.4; H, 5.52.  $C_{17}H_{22}AsMnO_3$  (404.22) ber.: C, 50.51; H, 5.49; As, 18.53; Mn, 13.69; O, 11.87%.  $^{13}C$ -NMR,  $CD_2Cl_2$ , 203 K:  $\delta$  C(1) 58.42; C(2) 92.30; C(3) 64.06; C(4) 28.94; C(5) 17.90; As( $CH_3$ )<sub>3</sub> 10.96;  $C_6H_5$  124.84; 125.03; 129.03; 143.44; CO 223.59; 224.81; 231.11 ppm. Bis 273 K ändern sich die CO-Signale nicht. Verbreiterungen oberhalb dieser Temperatur könnte beginnende polytope Bewegung anzeigen oder durch Quadrupolverbreiterung bewirkt werden.

7. *Tricarbonyl- $\eta^3$ -(1-phenyl-1-hexen-3-yl)-trimethylphosphan-mangan (1-XA), Tricarbonyl- $\eta^3$ -(1-phenyl-2-hexen-4-yl)-trimethylphosphan-mangan (2-XA), Tricarbonyl-*

$\eta^3$ -(1-phenyl-3-hexen-5-yl)-trimethylphosphan-mangan (3-XA), cis-Benzyl-tetracarbonyl-trimethylphosphan-mangan (XIIIA) und VIA

Synthese analog 2. aus zweimal je 600 mg (2.10 mmol) Benzylpentacarbonylmangan (III) mit je 1 ml V und XI. HPLC: Si 100, Hexan/Methylenchlorid 10/1.

5 Zonen, die 1. Zone wurde nicht aufgearbeitet.

2. Zone: VIA, Ausbeute 40 mg (3% bez. auf III) s. 5.

3. Zone: 1-XA, gelbe Kristalle, Ausbeute 55 mg (4% bez. auf III) Schmp. 345 K. Gef.: C, 58.0; H, 6.46.  $C_{18}H_{24}MnO_3P$  (374.30) ber.: C, 57.76; H, 6.46; Mn, 14.68; O, 12.82; P, 8.28%.

4. Zone: 2-XA, 3-XA bei Raumtemperatur gelbes Öl, bei 195 K gelbliche Kristalle, Ausbeute 90 mg (6% bez. auf III). Gef.: C, 58.1; H, 6.61.  $C_{18}H_{24}MnO_3P$  (374.30) C, 57.76; H, 6.46; Mn, 14.68; O, 12.82; P, 8.28%.

5. Zone: XIIIA, blassgelbe Nadeln, Ausbeute 35 mg (2% bez. auf III), Schmp. 325 K. MS:  $m/z = 334$  ( $M^+$ ). Gef.: C, 50.5; H, 4.89.  $C_{14}H_{16}MnO_4P$  (334.19) ber.: C, 50.32; H, 4.83; Mn, 16.44; O, 19.15; P, 9.27%.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.66(d,9)$ ; 1.92(d,2); 7.20(m,5) ppm.

8. Tricarbonyl- $\eta^3$ -(1-phenyl-1-hexen-3-yl)-trimethylarsan-mangan (1-XB), Tricarbonyl- $\eta^3$ -(1-phenyl-3-hexen-5-yl)-trimethylarsan-mangan (3-XB), cis-Benzyltetracarbonyl-trimethylarsan-mangan (XIIIB) und VIB

Die Synthese erfolgt analog 2. aus zweimal je 600 mg (2.10 mmol) III und je 1 ml V und XII, jedoch wird nach Zugabe von XII nicht erhitzt, sondern 10 d bei Raumtemperatur gerührt. HPLC: Si 60, Hexan/Methylenchlorid 6/1.

6 Zonen, von denen die ersten beiden verworfen werden.

3. Zone: VIB, Ausbeute 45 mg (3% bez. auf III) s. 6.

4. Zone: 3-XB, gelbe Nadeln, Ausbeute 60 mg (3% bez. auf III), Schmp. 344 K. Gef.: C, 52.1; H, 5.76.  $C_{18}H_{24}AsMnO_3$  (418.25) ber.: C, 51.69; H, 5.78; As, 17.91; Mn, 13.14; O, 11.48%.

5. Zone: 1-XB, farblose Kristalle, Ausbeute 75 mg (4% bez. auf III), Schmp. 321 K. Gef.: C, 51.9; H, 5.76.  $C_{18}H_{24}AsMnO_3$  (418.25) ber.: C, 51.69; H, 5.78; As, 17.91; Mn, 13.14; O, 11.48%.

6. Zone: XIIIB, farblose Nadeln, Ausbeute 25 mg (2% bez. auf III), Schmp. 308 K. Gef.: C, 44.4; H, 4.26.  $C_{14}H_{16}AsMnO_4$  (378.14) ber.: C, 44.47; H, 4.27; As, 19.81; Mn, 14.53; O, 16.92%.

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  0.65(s,9); 2.04(d,2); 7.23(m,5) ppm.

## Dank

Für die Unterstützung unserer Untersuchungen danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sehr herzlich.

## Literatur

- 1 E.O. Fischer und H. Werner, Metall- $\pi$ -Komplexe mit di- und oligo-olefinischen Liganden, Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
- 2 C.A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc. 92 (1970) 6777; 6785.
- 3 (a) W.R. McClellan, H.H. Hoehn, H.N. Cripps, E.L. Muetterties und B.W. Howk, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 1601; (b) W.R. McClellan Pat. U.S.2.990.418, 27. Juni 1961.
- 4 E.W. Abel und S. Moorhouse, Angew. Chem., 83 (1971) 360; Angew. Chem. Internat. Edit., 10 (1971) 339.

- 5 M.I. Bruce, M.Z. Iqbal und F.G.A. Stone, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 161.
- 6 L.S. Stuhl und E.L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2148.
- 7 B.J. Bisdon, D.A. Edwards, J.W. White und M.G.B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2129.
- 8 J.A. Kaduk, A.T. Poulos und J.A. Ibers, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 245.
- 9 G. Davidson und D.C. Andrews, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 126.
- 10 L.E. Orgel, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 25.
- 11 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 12 C.G. Kreiter und W. Lipps, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 973.
- 13 K. Vrieze, *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* Ed. L.M. Jackman und F.A. Cotton, Academic Press, 1975, S. 441.
- 14 A. Oudeman und T.S. Sorensen, *J. Organometal. Chem.*, 156 (1978) 259.
- 15 P. Cossee, *Trans. Faraday Soc.*, 58 (1962) 1226.
- 16 G. Henrici-Olivé und S. Olivé, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 764; *Angew. Chem. Internat. Edit.* 6 (1967) 790.
- 17 E.R. Evitt und R. Bergmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3973.
- 18 K. Vrieze, C. MacLean, P. Cossee und C.W. Hilbers, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 85 (1966) 769.
- 19 F.A. Cotton, J.W. Faller und A. Musco, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 179.
- 20 G. Henrici-Olivé und S. Olivé, *Coordination and Catalysis* Ed. H.F. Ebel, Verlag Chemie, 1977.
- 21 R.B. King, *Organometal. Synth.*, 1 (1965) 158.
- 22 T.H. Coffield, J. Kozikowski und R.D. Closson, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 598.
- 23 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, 6 (1974) 149.
- 24 L. Fournier und J.G. Riess, *Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, 2 (1972) 53.