

**Photoreaktionen
von
Tricarbonyl(η^5 -2,4-cycloheptadien-1-yl)mangan
mit
symmetrischen und unsymmetrischen Alkinen**

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Markus Melcher

(D 386)

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. C. G. Kreiter
Kaiserslautern, Januar 2000

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 21.01.2000

Dekan: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Dr. D. Schrenk

1. Berichterstatter: Prof. Dr. C. G. Kreiter

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Frank

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen September 1996 und Januar 2000 im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern.

Herrn Prof. Dr. C. G. Kreiter danke ich sehr herzlich für den mir gewährten Freiraum bei der wissenschaftlichen Gestaltung dieser Arbeit sowie für die wohlwollende Unterstützung während meiner gesamten Promotionszeit.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	Kenntnisstand.....	1
1.2	Aufgabenstellung.....	7
2	PRÄPARATIVE ERGEBNISSE	8
2.1	Synthese der Edukte.....	8
2.2	Photochemische Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_3]$ (1) mit 2-Butin (a).....	9
2.3	Photoreaktion von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_3]$ (1) mit 3-Hexin (b).....	9
2.4	Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_3]$ (1) mit Diphenylacetylen (c).....	10
2.5	Photochemische Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_3]$ (1) mit 1-Trimethylsilyl-2-phenylacetylen (d).....	11
2.6	Photochemische Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_3]$ (1) mit 1-Phenyl- acetylen (e).....	11
2.7	Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_3]$ (1) mit Trimethylsilylacetylen (f).....	12
2.8	Photoreaktion von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_3]$ (1) mit <i>tert</i> -Butylacetylen (g).....	12
2.9	Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_3]$ (1) mit Ethoxyacetylen (h).....	13
2.10	Photoreaktion von Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (1) in THF.....	13
2.11	Thermische Reaktionen von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_2$ (THF)] (20) mit Alkinen a - h	14
2.12	Weitere photochemische Umsetzungen.....	15
2.13	Neu synthetisierte Verbindungen.....	15
3	SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN	17
3.1	Infrarot-Spektroskopie	17
3.1.1	Dicarbonyl-Mangan-Komplexe.....	17
3.1.2	Tricarbonyl-Mangan-Komplexe.....	18
3.2	$^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$	22
3.2.1	Tricarbonyl $\{\eta^5\text{-6-(2'-buten-2'-yl)-2,4-cycloheptadien-1-yl}\}$ mangan (2).....	22
3.2.2	Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}\text{-1,2,3,11-tetramethyl-tricyclo[5.3.1.0}^{4,10}\text{]undeca-2,5-dien-11-yl}$)mangan (3).....	24

3.2.3	Tricarbonyl{ $\eta^{3:2}$ -1,9-dimethyl-5-(2'-buten-2'-yl)bicyclo[4.2.1]nona-3,7-dien-2-yl}mangan (4).....	26
3.2.4	Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetramethyl-9-(2'-buten-2'-yl)tricyclo[5.3.1.0 ^{4,10}]-undeca-2,5-dien-11-yl}mangan (5).....	29
3.2.5	Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,6,7,8,9,11-octamethyl-tricyclo[5.3.1.0 ^{4,10}]undeca-2,5,8-trien-11-yl)mangan (6).....	31
3.2.6	Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-11-ethyliden-tricyclo[5.3.1.0 ^{4,10}]undeca-2-en-6-yl)mangan (7).....	33
3.2.7	Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetraethyl-9-(3'-hexen-3'-yl)tricyclo[5.3.1.0 ^{4,10}]-undeca-2,5-dien-11-yl}mangan (9).....	35
3.2.8	Tricarbonyl{ η^5 -6-(1',2'-diphenyl-vinyl)cyclohepta-2,4-dien-1-yl}mangan (10).....	39
3.2.9	Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6,7-diphenyl-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan (11).....	41
3.2.10	6-Phenyl-7-trimethylsilyl-4-(1'-phenyl-2'-trimethylsilyl-vinyl)bicyclo[3.2.2]-nona-2,6-dien (12).....	43
3.2.11	Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6-trimethylsilyl-7-phenyl-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)-mangan (13).....	46
3.2.12	Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -6-phenyl-7-trimethylsilyl-4-(1'-phenyl-2'-trimethylsilyl-vinyl)-carbonyl}bicyclo[3.2.2]nona-2,6-dien}mangan (14).....	48
3.2.13	Tricarbonyl{ η^5 -6-(2'-phenyl-vinyl)-2,4-cycloheptadien-1-yl}mangan (15).....	50
3.2.14	Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -2,11-diphenyl-tricyclo[5.3.1.0 ^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl)-mangan (16).....	53
3.2.15	Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -2,11-bis(trimethylsilyl)tricyclo[5.3.1.0 ^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl}mangan (17).....	56
3.2.16	Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -2,11-bis(<i>tert</i> -butyl)tricyclo[5.3.1.0 ^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl}-mangan (18).....	58
3.2.17	Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6-ethoxy-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan (19).....	60
3.3	¹³C-NMR-Spektroskopie	64
3.3.1	Tricarbonyl{ η^5 -6-(2'-buten-2'-yl)-2,4-cycloheptadien-1-yl}mangan (2).....	64
3.3.2	Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetramethyl-tricyclo[5.3.1.0 ^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl)mangan (3).....	66
3.3.3	Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetramethyl-9-(2'-buten-2'-yl)tricyclo[5.3.1.0 ^{4,10}]-undeca-2,5-dien-11-yl}mangan (5).....	67

3.3.4	Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,6,7,8,9,11-octamethyl-tricyclo[5.3.1.0 ^{4,10}]undeca-2,5,8-trien-11-yl)mangan (6).....	69
3.3.5	Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-11-ethyliden-tricyclo[5.3.1.0 ^{4,10}]undeca-2-en-6-yl)mangan (7).....	71
3.3.6	Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetraethyl-9-(3'-hexen-3'-yl)tricyclo[5.3.1.0 ^{4,10}]-undeca-2,5-dien-11-yl}mangan (9).....	73
3.3.7	Tricarbonyl{ η^5 -6-(1',2'-diphenyl-vinyl)cyclohepta-2,4-dien-1-yl}mangan (10).....	75
3.3.8	Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6,7-diphenyl-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan (11).....	76
3.3.9	6-Phenyl-7-trimethylsilyl-4-(1'-phenyl-2'-trimethylsilyl-vinyl)bicyclo[3.2.2]-nona-2,6-dien (12).....	78
3.3.10	Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6-trimethylsilyl-7-phenyl-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)-mangan (13).....	80
3.3.11	Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -6-phenyl-7-trimethylsilyl-4-(1'-phenyl-2'-trimethylsilyl-vinyl)-carbonyl}bicyclo[3.2.2]nona-2,6-dien}mangan (14).....	81
3.3.12	Tricarbonyl{ η^5 -6-(2'-phenyl-vinyl)-2,4-cycloheptadien-1-yl}mangan (15).....	83
3.3.13	Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -2,11-diphenyl-tricyclo[5.3.1.0 ^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl)-mangan (16).....	85
3.3.14	Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -2,11-bis(trimethylsilyl)tricyclo[5.3.1.0 ^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl}mangan (17).....	87
3.3.15	Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -2,11-bis(<i>tert</i> -butyl)tricyclo[5.3.1.0 ^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl}mangan (18).....	89
3.3.16	Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6-ethoxy-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan (19).....	91
3.4	Molekül- und Kristallstrukturanalyse	93
3.4.1	Die Molekülstruktur von Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetramethyl-9-(2'-buten-2'-yl)tricyclo[5.3.1.0 ^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl}mangan (5).....	93
3.4.2	Die Molekülstruktur von Tricarbonyl[$\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,6,7,8,9,11-octamethyl-tricyclo-[5.3.1.0 ^{4,10}]undeca-2,5,8-trien-11-yl]mangan (6).....	96
3.4.3	Die Molekülstruktur von Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-11-ethyliden-tricyclo-[5.3.1.0 ^{4,10}]undeca-2-en-6-yl)mangan (7).....	99
4	DISKUSSION	102
4.1	Verbindungstypen A und B.....	103
4.2	Verbindungsklassen C und D.....	105

4.3	Verbindungstypen E und F	108
4.4	Verbindungsklasse G	110
4.5	Verbindungsklasse H	111
4.6	Verbindungstyp I	113
5	EXPERIMENTELLER TEIL	118
8.1	Arbeitstechnik und Geräte	118
8.2	Analytische Methoden	118
8.3	Ausgangsverbindungen	119
8.4	Umsetzung von 1 mit 2-Butin (a)	120
8.5	Umsetzung von 1 mit 3-Hexin (b)	123
8.6	Umsetzung von 1 mit Diphenylacetylen (c)	126
8.7	Umsetzung von 1 mit 1-Trimethylsilyl-2-phenylacetylen (d)	127
8.8	Umsetzung von 1 mit 1-Phenylacetylen (e)	130
8.9	Umsetzung von 1 mit Trimethylsilylacetylen (f)	132
8.10	Umsetzung von 1 mit <i>tert</i> -Butylacetylen (g)	133
8.11	Umsetzung von 1 mit Ethoxyacetylen (h)	134
6	ZUSAMMENFASSUNG	136
7	LITERATURVERZEICHNIS	142
8	ANHANG	147
8.1	Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 5	147
8.2	Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 6	153
8.3	Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 7	159

1 Einleitung

1.1 Kenntnisstand

Die Koordination ungesättigter Kohlenwasserstoffe an Übergangsmetalle hat einen entscheidenden Einfluß auf deren Reaktivität ^[1,2]. Neben Additions- ^[3-7] und Substitutionsreaktionen ^[8, 9] sind vor allem Metall-vermittelte Cyclisierungen zum Aufbau neuer Ringsysteme von großem Interesse, die nach den Woodward-Hoffmann-Regeln nicht stattfinden dürften ^[10-14]. Des weiteren können mittelgroße Carbocyclen ($n = 7 - 11$) mit deutlich besseren Ausbeuten als mit rein organischen Synthesemethoden erhalten werden ^[15-23]. Das erste, aus einer Metall-vermittelten Cyclisierung entstandene Produkt, ist das bereits vielzitierte, 1974 von *R. Pettit et al.* beschriebene [6+2]-Cycloadditionsprodukt Tricarbonyl(η^4 -bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien)eisen(0) ^[24]. Es entsteht bei der thermischen Umsetzung des photolytisch in THF erzeugten Solvenskomplexes Dicarbonyl(η^4 -1,3,5-cycloheptatrien-tetrahydrofuran)eisen(0) mit symmetrischen, elektronenarmen Alkinen (*Abb. 1.1*).

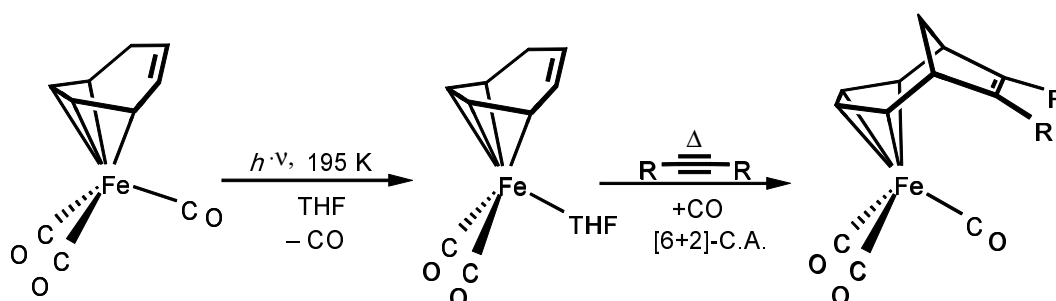
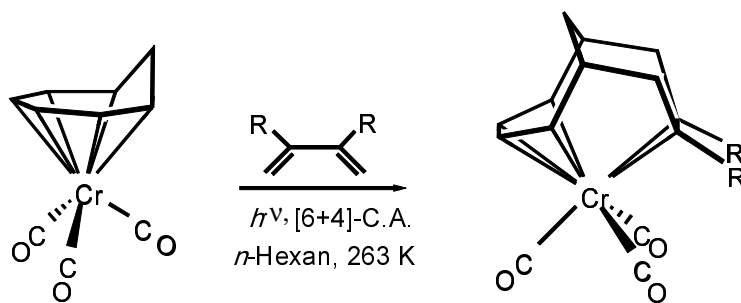
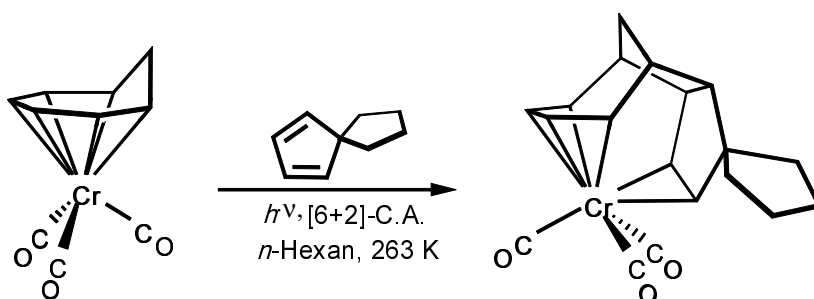


Abb. 1.1

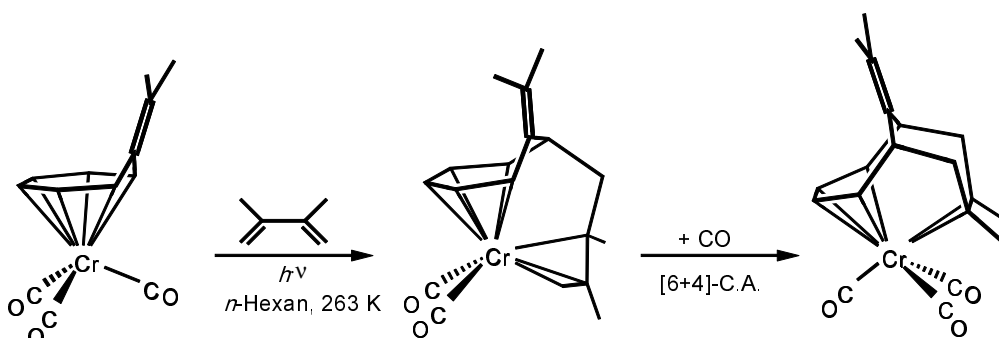
1978 berichteten *C. G. Kreiter et al.* über die erste Chrom-vermittelte, formale [6+4]-Cycloaddition: Bei der photochemischen Umsetzung von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cycloheptatrien)-chrom(0) mit konjugierten Dienen entstehen entsprechend substituierte Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0)-Komplexe ^[25] (*Abb. 1.2*).

Abb. 1.2

Hingegen wird beim Einsatz von sterisch aufwendigen Dienen wie z. B. Spiro[4.4]nona-1,3-dien als Reaktionspartner lediglich eine [6+2]-Cycloaddition einer Doppelbindung des Diens an den koordinierten Siebenring beobachtet ^[26]. (Abb. 1.1.3).

Abb. 1.3

Die Frage, ob eine Cycloaddition in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen konzertiert oder schrittweise vonstatten geht, kann anhand der photochemischen Umsetzung von Tricarbonyl(η^6 -8,8-dimethyl-heptafulven)chrom(0) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien nahezu eindeutig aufgeklärt werden. Bei dieser Reaktion entsteht ausschließlich der thermolabile Dicarbonyl($\eta^{5:3}$ -1-{3'-buten-1',2'-diyl}-7-isopropylidencyclohepta-2,4-dien-6-yl)chrom(0)-Komplex, der sodann in Kohlenmonoxid-Atmosphäre zu dem entsprechenden Tricarbonyl($\eta^{4:2}$ -11-isopropyliden-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0) abreagiert ^[27, 28].

Abb. 1.4

Einen ähnlichen Reaktionsverlauf beobachtete *R. Eckert* bei der thermischen Umsetzung von Dicarboxyl(η^6 -1,3,5-cycloheptatrien)tetrahydrofuran-chrom(0) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien. Das Additions-Substitutionsprodukt Dicarboxyl($\eta^{5:3}$ -6-{2',3'-dimethyl-3'-buten-1',2'-diyl}-cyclohepta-2,4-dien-1-yl)chrom(0) konnte durch eine Einkristallstrukturanalyse exakt bestimmt werden. Anschließende Umsetzung mit Kohlenmonoxid liefert einen Tricarboxyl-Chrom-Komplex, der dem formalen [6+4]-Cycloaddukt entspricht^[29, 30]. Die in beiden Reaktionen auftretenden Dicarboxyl-Verbindungen mit nur einer CC-Bindungsknüpfung zwischen organischem Liganden und Dien untermauern somit die Tatsache, daß keine konzertierte, sondern eine schrittweise Addition an den Liganden stattfindet.

Des weiteren wurden Acetylene als Reaktionpartner bei den photochemischen Umsetzungen von Tricarboxyl(η^6 -1,3,5-cycloheptatrien)chrom(0) eingesetzt. Hierbei entstehen in einer formalen [6+2]-Cycloaddition die entsprechend substituierten Tricarboxyl($\eta^{4:2}$ -bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien)chrom(0)-Komplexe^[31-33].

Außer den bisher beschriebenen, vorwiegend durch Chrom vermittelten Cycloadditionen, wurden in den letzten Jahren eine Vielzahl anderer Übergangsmetall-katalysierter [3+2]-, [4+2]-, [2+2+2]-, [6+2]-, [6+3]- sowie [6+4]-Cycloadditionen beschrieben, die durch Titan^[34-41], Chrom und Molybdän^[31-33, 42-51], Eisen, Ruthenium und Osmium^[24, 52-60], Cobalt und Rubidium^[10, 61-65] sowie Nickel, Palladium und Platin^[13, 14, 66-71] gesteuert werden.

Schließlich konnte *K. Lehr* bei den photochemischen Umsetzungen von Tricarboxyl(η^5 -dienyl)mangan-Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungssystemen in *n*-Pentan Produkte isolieren, die einer formalen [5+4]-Cycloaddition entsprechen^[72-80].

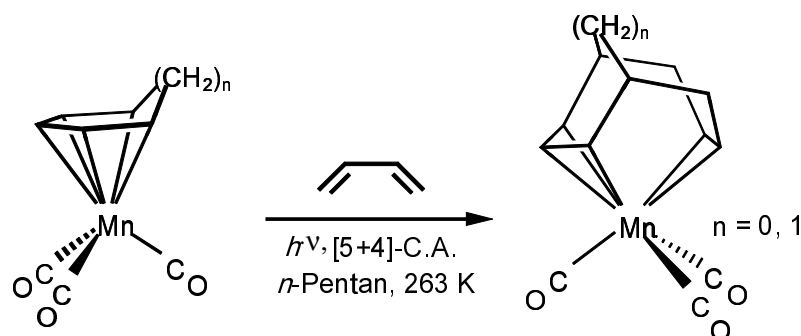


Abb. 1.5

Die photochemischen Umsetzungen von Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)-, bzw. -(η^5 -octadienyl)mangan-Komplexen mit konjugierten 1,3-Dienen liefern hauptsächlich Verbindungen, bei denen zwei Carbonylliganden durch das Dien substituiert werden, bzw. das Dien an den koordinierten Cycloheptadienyl-Liganden gebunden wird. Produkte, bei denen die Ausbildung einer neuen CC-Bindung erfolgt ist, werden lediglich mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien als Reaktionspartner isoliert ^[81].

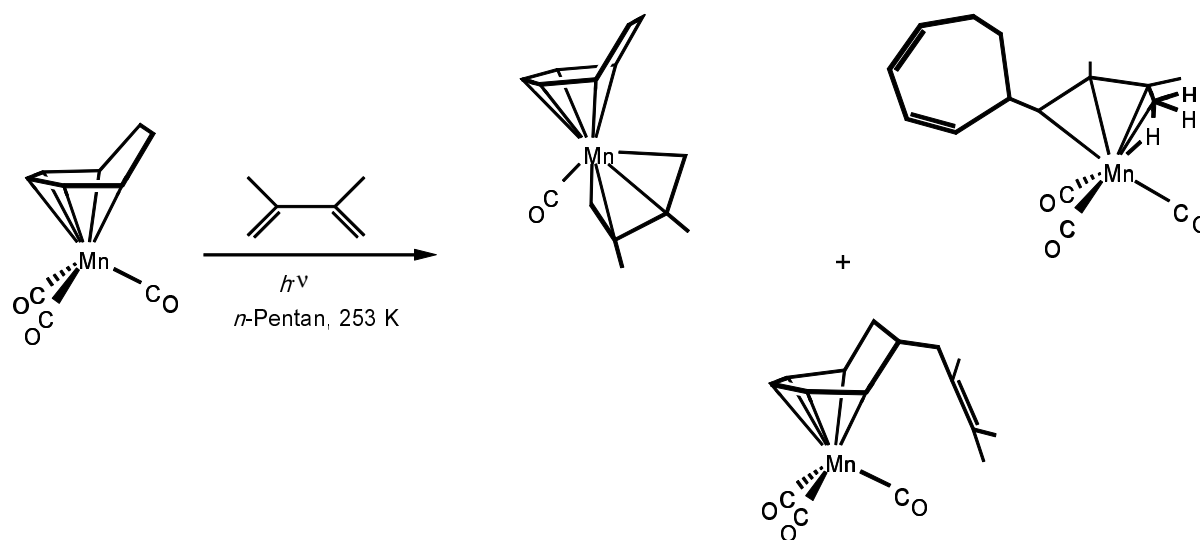


Abb. 1.6

Werden Mangankomplexe mit acyclischen η^5 -koordinierten Liganden mit Alkinen in THF zur Reaktion gebracht, so erhält man ein unterschiedliches Produktbild. Das primär photochemisch bei 208 K entstehende Intermediat Dicarboxyl(η^5 -pentadienyl)mangan reagiert thermisch mit elektronenarmen Alkinen wie Acetylendicarbonsäuredimethylester oder Diphenylacetylen unter Ringschluß in einer formalen [5+2]-Cycloaddition zu den entsprechenden substituierten Tricarbonyl(η^5 -2,5-cycloheptadien-1-yl)mangan-Komplexen. Durch einen anschließenden 1,4-H-Shift lagern sich diese zu den Tricarbonyl(η^5 -2,4-cycloheptadien-1-yl)mangan-Komplexen um ^[82–85].

Hingegen findet ein Ringschluß bei Verwendung von elektronenreichen Alkinen als Reaktionspartner nicht statt. Es bilden sich Mangan-Komplexe mit acyclischen Liganden.

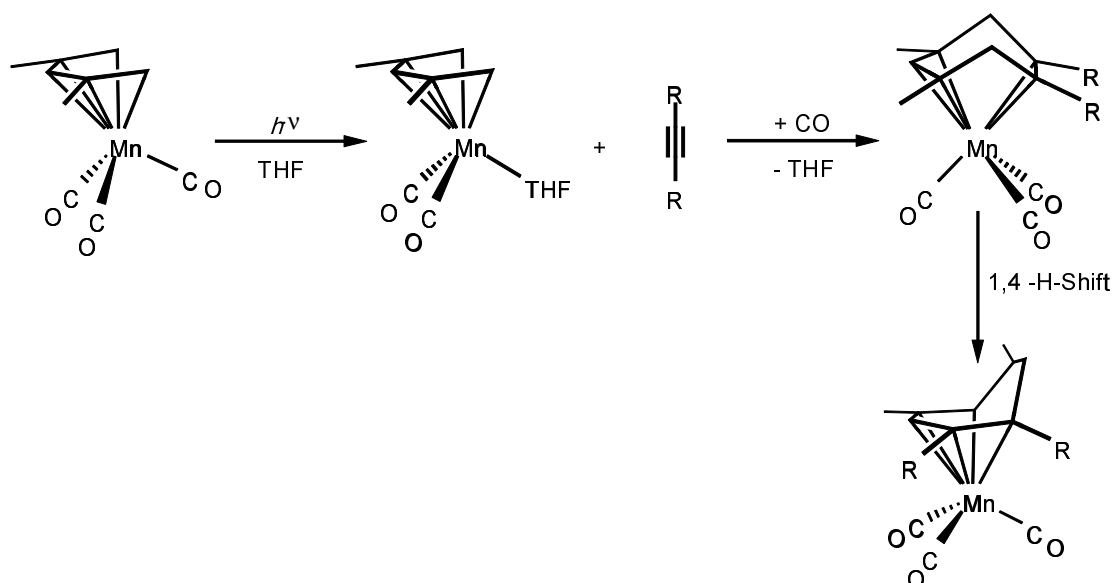


Abb. 1.7

Bei den thermischen Umsetzungen von Tricarbonyl(η^5 -cyclooctadienyl)mangan-Komplexen mit Alkinen in THF konnte *A. Bahrami* in jüngster Zeit ebenfalls CC-Verknüpfungen beobachten. So fällt bei der Umsetzung mit 3-Hexin neben dem [5+2]-Cycloadditionsprodukt auch Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -9,10,11,12-tetraethyl-tricyclo[6.4.0.0^{4,9}]dodeca-2,11-dien-10-yl)mangan an ^[86].

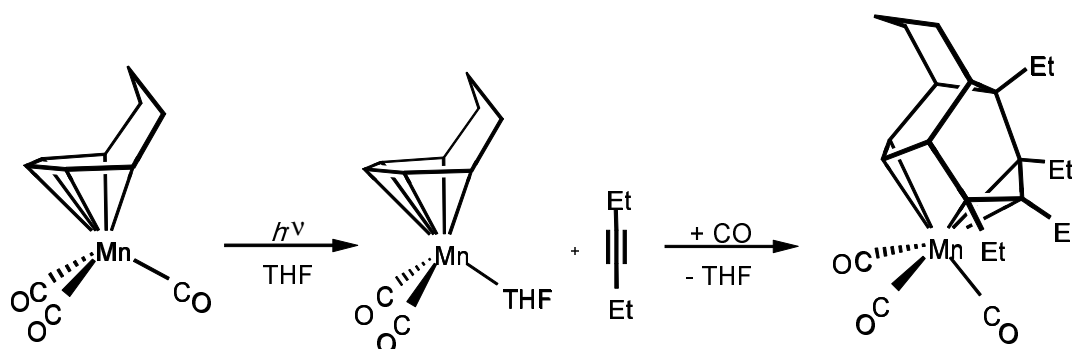


Abb. 1.8

Neben den Untersuchungen zur photochemischen Reaktivität von η^5 -Cyclodienyl-mangan-Komplexen gegenüber Dienen und Alkinen wurden auch Allen und dessen Derivate als Reaktionspartner eingesetzt. Hierbei gelang es *N. Wachter* sowohl bei Verwendung von Tricarbonyl(η^5 -cyclohexadienyl)- als auch bei Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan-Komplexen neue Verbindungsklassen zu synthetisieren ^[87, 88]. Dabei addiert die unsubstituierte Doppelbindung des Kumulens unter einer formalen [5+2]-Cycloaddition an

den Cyclodienyl-Liganden. Mit überschüssigem Kumulen erfolgt die Addition eines zweiten Äquivalentes, der sich eine 1,5-H-Verschiebung anschließt, die zu Tricarbonyl-Mangan-Komplexen mit bicyclischen Liganden führt.

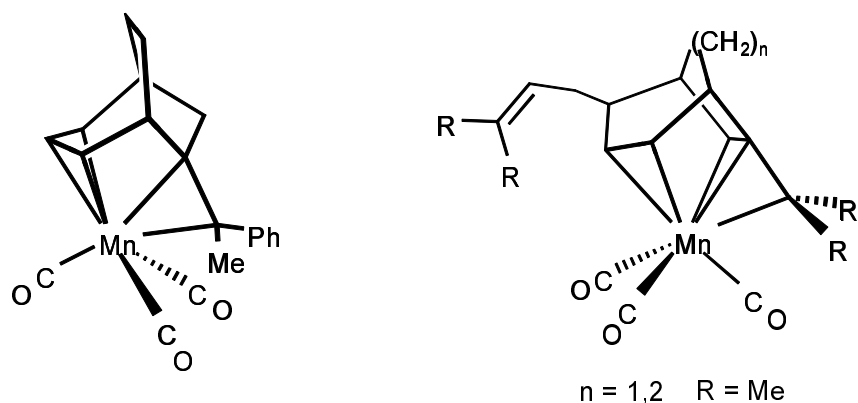


Abb. 1.9

Durch photochemische Umsetzungen von Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan mit 3-Hexin gelang *C. Fiedler* die Darstellung von Komplexen, deren Liganden durch eine formale [5+2],*homo*[5+2]-Cycloaddition entstehen. Unerwartete Ergebnisse wurden bei der Umsetzung mit 2-Butin erhalten ^[89-91]. So reagiert das Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan zum einen mit sechs Äquivalenten 2-Butin, wobei der entstandene bis-bicyclische Ligand über einen aus vier Alkineinheiten aufgebauten Bicyclus an das Mangan gebunden ist, während der die ursprüngliche Cycloheptadienyl-Einheit enthaltene Bicyclus nur mehr als nicht koordinierter Substituent vorliegt. Als weiteres Produkt kann Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -6,7-dimethyl-8-(2"-buten-2"-yl)-4-(3',4'-dimethyl-2',4'-hexadien-2',5'-diyl)-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien}mangan isoliert werden.

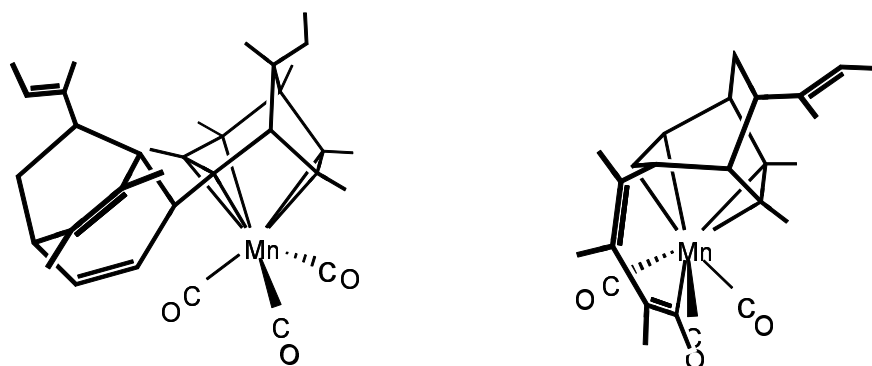


Abb. 1.10

1.2 Aufgabenstellung

Das Reaktionsverhalten von Tricarbonyl-Mangan-Komplexen mit acyclischen und cyclischen Dienyl-Liganden gegenüber 1,3-Dienen bzw. Alkinen wurde in den letzten Jahren bereits intensiv untersucht ^[72-91]. Vor allem wurde das Reaktionsverhalten von Tricarbonyl(η^5 -cyclohexa)- und Tricarbonyl(η^5 -cyclooctadienyl)mangan-Komplexen gegenüber symmetrischen Alkinen ausgiebig studiert. Darüber hinaus wurden erste Untersuchungen an Mangan-Komplexen mit Cycloheptadienyl-Liganden durchgeführt. Bei allen untersuchten Systemen wurden die Reaktionspartner durch UV-Bestrahlung photochemisch, überwiegend in unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. *n*-Pentan, umgesetzt. Daneben wurden auch "thermische" Reaktionen in THF oder Diethylether durchgeführt, bei denen thermolabile Dicarbonyl{ η^5 -cyclodienyl(solvens)}mangan-Komplexe mit Alkinen zur Reaktion gebracht wurden. Bislang beschränkten sich die Untersuchungen auf wenige typische Systeme. Dabei konnten bei weitem noch nicht alle Produkte isoliert und somit alle Stufen der Reaktionskette von Tricarbonyl-Mangan-Komplexen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen vollständig aufgeklärt werden.

Vor diesem Hintergrund sollte das Reaktionsverhalten von Tricarbonyl(η^5 -cyclohepta-2,4-dien-1-yl)mangan (**1**) gegenüber symmetrischen Alkinen nochmals eingehend untersucht werden und mit den bisher kaum zur Reaktion gebrachten unsymmetrischen Alkinen ein neues Aufgabengebiet bearbeitet werden. Weiterhin sollte parallel dazu das Reaktionsverhalten des durch Tieftemperaturphotolyse in THF entstandenen Solvenskomplex Dicarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)(tetrahydrofuran)mangan (**20**) mit den Alkinen untersucht werden.

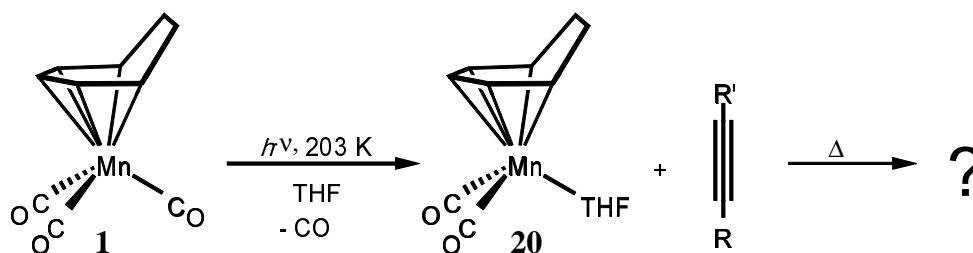
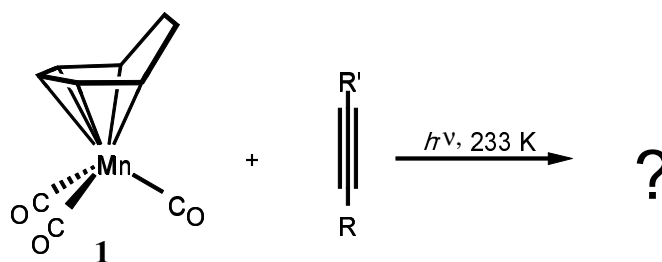


Abb. 1.11:

2 Präparative Ergebnisse

2.1 Synthese der Edukte

Die Ausgangsverbindung $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_3]$ (**1**) lässt sich nach Literaturvorschrift ^[92] in einer Eintopfreaktion in sehr guten Ausbeuten aus Decacarbonyldimangan und 1,3-Cycloheptadien in einer 17-stündigen thermischen Umsetzung in Mesitylen synthetisieren. Der erhaltene Komplex wird abschließend säulenchromatographisch an Aluminiumoxid gereinigt und aus *n*-Pentan umkristallisiert.

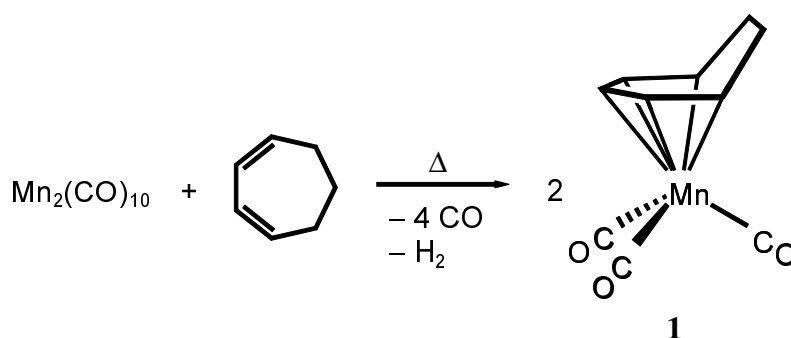
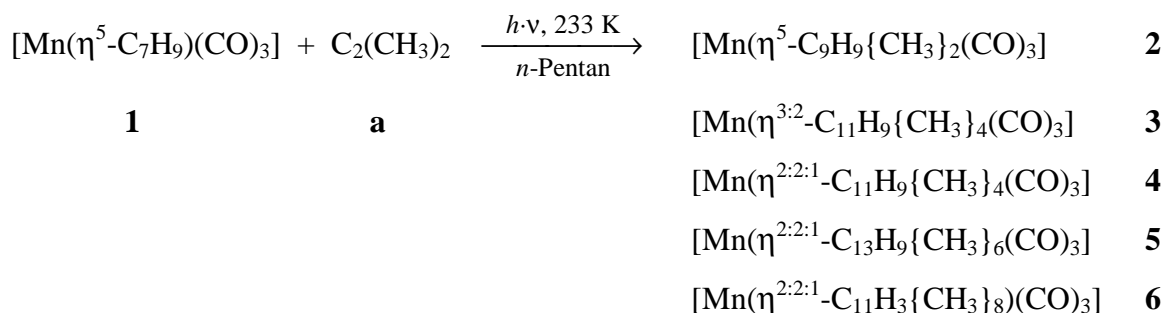


Abb. 2.1

Tab. 2.1: Eingesetzte Alkine:

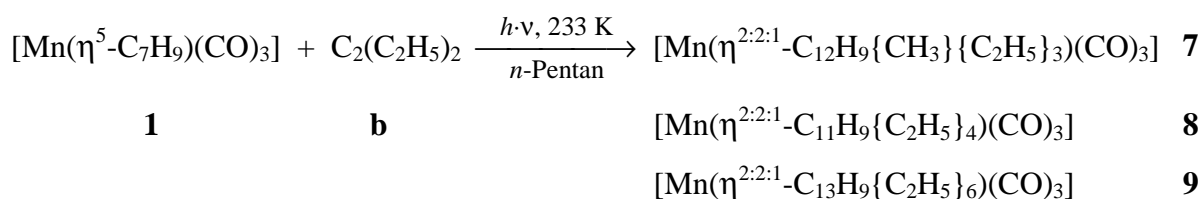
2-Butin	(a)
3-Hexin	(b)
Diphenylacetylen	(c)
1-Trimethylsilyl-2-phenylacetylen	(d)
1-Phenylacetylen	(e)
Trimethylsilylacetylen	(f)
<i>tert</i> -Butylacetylen	(g)
Ethoxyacetylen	(h)
Acetylendicarbonsäuredimethylester	(i)
Acetylendicarbonsäurediethylester	(j)
Propiolsäuremethylester	(k)
Bis(trimethylsilyl)acetylen	(l)
N-Methylpropargylamin	(m)

2.2 Photochemische Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_3]$ (**1**) mit 2-Butin (**a**)



Bei der photochemischen Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_3]$ (**1**) mit 2-Butin (**a**) in *n*-Pentan bei 243 K lassen sich bereits nach wenigen Minuten eine Vielzahl neuer $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden im IR-Spektrum der Reaktionslösung beobachten. Dabei verfärbt sich diese von blaßgelb nach dunkelbraun. Nach 45 Minuten wird die Reaktion abgebrochen, da keine weitere Intensitätszunahme der Produktbanden zu erkennen ist. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich nach säulen- und HPL-chromatographischer Aufarbeitung mit *n*-Hexan als Laufmittel fünf Produkte isolieren. Verbindung **5** wird als hellgelbes Pulver erhalten, Komplex **6** kristallisiert aus *n*-Pentan in Form gelber Kristalle aus. Die Verbindungen wurden durch IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert. Die Molekülstruktur der Verbindung **6** konnte zudem durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden.

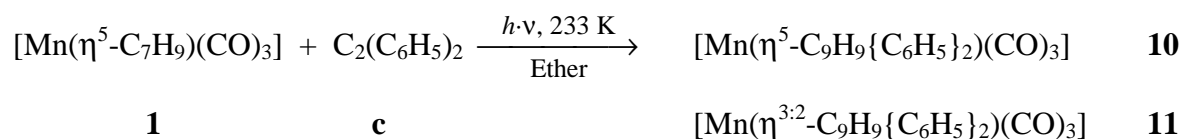
2.3 Photoreaktion von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_3]$ (**1**) mit 3-Hexin (**b**)



Setzt man Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (**1**) mit einem Überschuß an 3-Hexin (**b**) in *n*-Pentan bei 243 K photochemisch um, so ist während der etwa 45-minütigen Bestrahlung bereits nach einigen Minuten ein Farbwechsel der Reaktionslösung von hellgelb nach rotbraun zu erkennen. Das Fortschreiten der Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt. Die

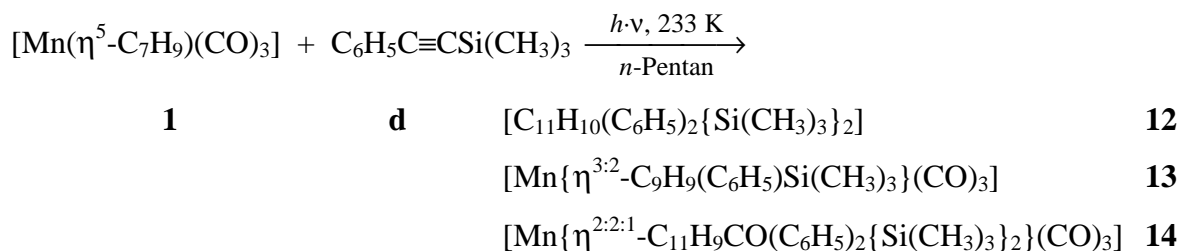
Reaktion wird abgebrochen, sobald keine weitere Zunahme an den neu entstandenen $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden zu beobachten ist. Die HPL-chromatographische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches liefert neben nicht umgesetztem Edukt **1**, das bereits durch *Fiedler* ^[90,91] charakterisierte [5+2],*homo*[5+2]-Cycloadditionsprodukt $[\text{Mn}(\eta^{2:2:1}\text{-C}_{11}\text{H}_9\{\text{C}_2\text{H}_5\}_4)(\text{CO})_3]$ (**8**) sowie zwei neue Produkte Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-11-ethyliden-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]-undeca-2-en-6-yl)mangan (**7**) und Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetraethyl-9-(3'-hexen-3'-yl)-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]-undeca-2,5-dien-11-yl)mangan (**9**). Kristallisation aus *n*-Pentan bei 243 K liefert gelbe Kristalle. Die Konstitutionen der Verbindungen **7** und **9** wurden durch IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse ermittelt. Von Komplex **7** konnten Einkristalle erhalten werden, die sich zur Kristallstrukturbestimmung eigneten.

2.4 Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_3]$ (**1**) mit Diphenylacetylen (**c**)



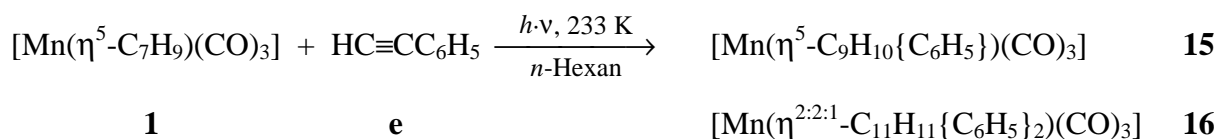
Die UV-Bestrahlung von Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (**1**) in Gegenwart stöchiometrischer Mengen an Diphenylacetylen (**c**) wird in Diethylether bei 243 K durchgeführt. Ein rascher Farbwechsel der Lösung nach rotbraun zeigt eine Reaktion mit Diphenylacetylen an. Deren Fortschreiten wird IR-spektroskopisch verfolgt. Der Abbruch der Bestrahlung erfolgt, sobald im IR-Spektrum keine Zunahme der Produktbanden mehr zu erkennen ist, bzw. Zersetzung eintritt. Die Reaktionslösung wird abfiltriert sowie säulen- und HPL-chromatographisch aufgearbeitet. Es lassen sich die zwei neuen Produkte Tricarbonyl(η^5 -6-(1',2'-diphenyl-vinyl)cyclohepta-2,4-dien-1-yl)mangan (**10**) und Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6,7-diphenyl-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan (**11**) isolieren und über IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisieren.

2.5 Photochemische Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_3]$ (**1**) mit 1-Trimethylsilyl-2-phenylacetylen (**d**)



Die UV-Bestrahlung von Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (**1**) wird in Gegenwart von äquimolaren Mengen an 1-Phenyl-2-trimethylsilylacetylen (**d**) in *n*-Pentan bei -40°C durchgeführt. Dabei ist eine Farbänderung der Reaktionslösung von hellgelb nach rotbraun zu erkennen. Nach 45 Minuten wird die Reaktion abgebrochen, da keine weitere Zunahme der Produktbanden zu erkennen ist. Die Reaktionslösung wird über eine mit Kieselgur belegte D3-Fritte von den entstandenen Zersetzungsprodukte befreit und am Hochvakuum eingengt. Aus dem verbleibenden rotbraunen Öl gelingt nach HPL-chromatographischer Aufarbeitung die Isolierung dreier neuer Produkte **12**, **13** und **14**.

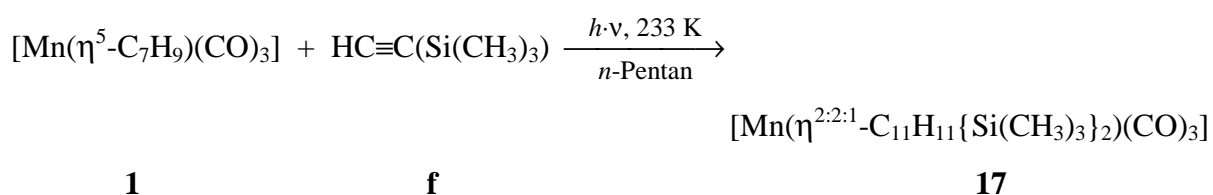
2.6 Photochemische Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_3]$ (**1**) mit 1-Phenylacetylen (**e**)



Zu der hellgelben Lösung aus $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_3]$ (**1**) in *n*-Hexan wird eine äquimolare Menge an Phenylacetylen (**e**) gegeben und 30 – 45 Minuten bei 243 K bestrahlt. Obwohl nach 10 Minuten ein Farbwechsel der Reaktionslösung von hellgelb nach orange zu beobachten ist, lassen sich im IR-Spektrum keine neuen Banden erkennen, sondern nur eine Intensitätsverringerng der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Eduktbanden. Der Abbruch der Bestrahlung erfolgt, sobald Zersetzungsprodukte zu erkennen sind. Die säulen- und HPL-chromatographische Aufarbeitung liefert die zwei neuen Produkte Tricarbonyl $\{\eta^5\text{-6-(2'-phenyl-vinyl)-2,4-$

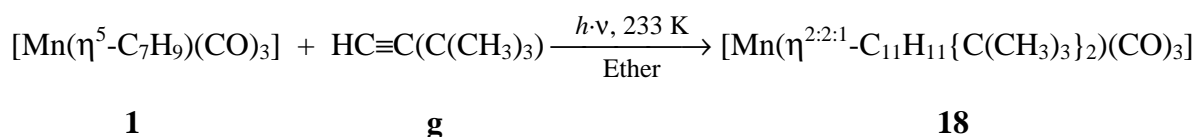
cycloheptadien-1-yl}mangan (**15**) und Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -2,11-diphenyl-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]-undeca-2,5-dien-11-yl)mangan (**16**). Die Charakterisierung erfolgt über IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse.

2.7 Umsetzung von [Mn(η^5 -C₇H₉)(CO)₃] (**1**) mit Trimethylsilylacetylen (**f**)



Setzt man Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (**1**) mit stöchiometrischen Mengen an Trimethylsilylacetylen (**f**) photochemisch in *n*-Pentan um, so beobachtet man nach einigen Minuten einen Farbwechsel der Reaktionslösung von blaßgelb nach hellbraun. Der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch anhand der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden verfolgt. Der Abbruch der Reaktion erfolgt sofort nach dem Durchlaufen der maximalen Produktkonzentration. Nachdem die Zersetzungsprodukte durch eine mit Kieselgur belegte D3-Fritte entfernt wurden, wird die Lösung HPL-chromatographisch aufgearbeitet. Es läßt sich Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -2,11-bis(trimethylsilyl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]-undeca-2,5-dien-11-yl}mangan (**17**) isolieren. Die Konstitution von Komplex **17** konnte durch IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse ermittelt werden.

2.8 Photoreaktion von [Mn(η^5 -C₇H₉)(CO)₃] (**1**) mit *tert*-Butylacetylen (**g**)



Wird [Mn(η^5 -C₇H₉)(CO)₃] (**1**) mit stöchiometrischen Mengen an *tert*-Butylacetylen (**g**) bei -40°C in Diethylether umgesetzt, so erfolgt bereits nach einigen Minuten ein Farbwechsel der Reaktionslösung von hellgelb nach hellbraun. Bei der IR-spektroskopischen

bei 1930 und 1861 cm^{-1} auf, die dem Solvenskomplex Dicarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)(tetrahydrofuran)mangan (**20**) entsprechen. Komplex **20** ist nur in Lösung bei tiefen Temperaturen stabil und kann daher nur IR-spektroskopisch charakterisiert werden.

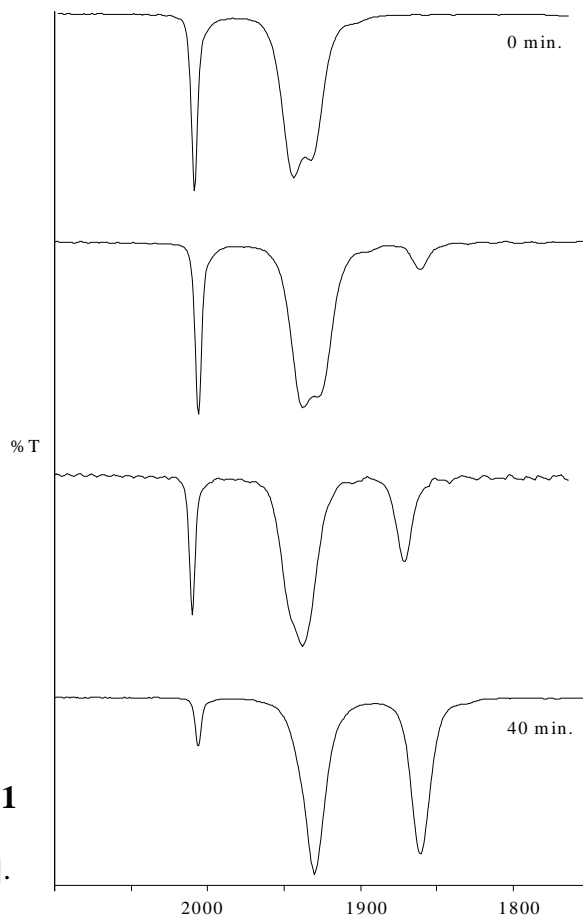


Abb. 2.2: IR-spektroskopische Reaktionskontrolle der Photolyse von **1** in THF, ($t = 0, 10, 30, 40$ min.), $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$.

2.11 Thermische Reaktionen von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_2(\text{THF})]$ (**20**) mit Alkinen **a - h**

Werden zu der jeweils frisch bereiteten Lösung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_2(\text{THF})]$ (**20**) bei 203 K die Alkine **a - h** in stöchiometrischen Mengen bzw. im Überschuß hinzugefügt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt, so können nach säulen- oder HPL-chromatographischer Aufarbeitung die bereits oben aufgeführten Produkte **2 - 19** isoliert werden.

2.12 Weitere photochemische Umsetzungen

Bei den photochemischen Umsetzungen von **1** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**i**) in verschiedenen Lösungsmitteln, konnte entgegen der Erwartung die Bildung eines Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -dimethoxycarbonyl-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan-Komplexes analog zu den Fiedlerschen Umsetzungen mit Tricarbonyl(η^5 -cyclohexadienyl)mangan, nicht beobachtet werden. Ebenso negativ verliefen die Reaktionen mit den elektronenarmen Alkinen Acetylendicarbonsäurediethylester (**j**) und Propiolsäuremethylester (**k**). Die thermische Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)acetylen (**l**) mit **20** in THF lieferte nur das bereits bekannte Produkt Dicarbonyl(η^5 -2,4-cycloheptadien-1-yl)[η^2 -bis(trimethylsilyl)acetylen]mangan^[91]. Auch bei der Umsetzung mit N-Methylpropargylamin (**m**) konnte IR-spektroskopisch nur die Zersetzung des Eduktes beobachtet werden.

2.13 Neu synthetisierte Verbindungen

Tab. 2.2: Liste der neu synthetisierten Verbindungen

- | | |
|----------|---|
| 2 | [Mn(η^5 -C ₉ H ₉ {CH ₃ } ₂ (CO) ₃)
Tricarbonyl{ η^5 -6-(2'-buten-2'-yl)-2,4-cycloheptadien-1-yl}mangan |
| 3 | [Mn($\eta^{3:2}$ -C ₁₁ H ₉ {CH ₃ } ₄ (CO) ₃)
Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetramethyl-tricyclo[5.3.1.0 ^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl)-
mangan |
| 4 | [Mn($\eta^{3:2}$ -C ₁₁ H ₉ {CH ₃ } ₄ (CO) ₃)
Tricarbonyl{ $\eta^{3:2}$ -1,9-dimethyl-5-(2'-buten-2'-yl)bicyclo[4.2.1]nona-3,7-dien-2-yl}-
mangan |
| 5 | [Mn($\eta^{2:2:1}$ -C ₁₃ H ₉ {CH ₃ } ₆ (CO) ₃)
Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetramethyl-9-(2'-buten-2'-yl)tricyclo[5.3.1.0 ^{4,10}]undeca-
2,5-dien-11-yl}mangan |
| 6 | [Mn($\eta^{2:2:1}$ -C ₁₁ H ₃ {CH ₃ } ₈ (CO) ₃)
Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,6,7,8,9,11-octamethyl-tricyclo[5.3.1.0 ^{4,10}]undeca-2,5,8-trien-
11-yl)mangan |

- 7** $[\text{Mn}(\eta^{2:2:1}\text{-C}_{12}\text{H}_9\{\text{CH}_3\}\{\text{C}_2\text{H}_5\}_3)(\text{CO})_3]$
Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-11-ethyliden-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2-en-6-yl)-mangan
- 9** $[\text{Mn}(\eta^{2:2:1}\text{-C}_{13}\text{H}_9\{\text{C}_2\text{H}_5\}_6)(\text{CO})_3]$
Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetraethyl-9-(3'-hexen-3'-yl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl)mangan
- 10** $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_9\{\text{C}_6\text{H}_5\}_2)(\text{CO})_3]$
Tricarbonyl(η^5 -6-(1',2'-diphenyl-vinyl)cyclohepta-2,4-dien-1-yl)mangan
- 11** $[\text{Mn}(\eta^{3:2}\text{-C}_9\text{H}_9\{\text{C}_6\text{H}_5\}_2)(\text{CO})_3]$
Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6,7-diphenyl-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan
- 12** $[\text{C}_{11}\text{H}_{10}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2]$
6-Phenyl-7-trimethylsilyl-4-(1'-phenyl-2'-trimethylsilyl-vinyl)bicyclo[3.2.2]nona-2,6-dien (**12**)
- 13** $[\text{Mn}(\eta^{3:2}\text{-C}_9\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}(\text{CO})_3]$
Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6-trimethylsilyl-7-phenyl-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan
- 14** $[\text{Mn}(\eta^{2:2:1}\text{-C}_{11}\text{H}_9\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2)(\text{CO})_3]$
Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -6-phenyl-7-trimethylsilyl-4-(1'-phenyl-2'-trimethylsilyl-vinyl)-carbonyl)bicyclo[3.2.2]nona-2,6-dien)mangan
- 15** $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_{10}\{\text{C}_6\text{H}_5\})(\text{CO})_3]$
Tricarbonyl(η^5 -6-(2'-phenyl-vinyl)-2,4-cycloheptadien-1-yl)mangan
- 16** $[\text{Mn}(\eta^{2:2:1}\text{-C}_{11}\text{H}_{11}\{\text{C}_6\text{H}_5\}_2)(\text{CO})_3]$
Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -2,11-diphenyl-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl)mangan
- 17** $[\text{Mn}(\eta^{2:2:1}\text{-C}_{11}\text{H}_{11}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2)(\text{CO})_3]$
Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -2,11-bis(trimethylsilyl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl)-mangan
- 18** $[\text{Mn}(\eta^{2:2:1}\text{-C}_{11}\text{H}_{11}\{\text{C}(\text{CH}_3)_3\}_2)(\text{CO})_3]$
Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -2,11-bis(*tert*-butyl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl)-mangan
- 19** $[\text{Mn}(\eta^{3:2}\text{-C}_9\text{H}_{10}\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CO})_3]$
Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6-ethoxy-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan

3 Spektroskopische Untersuchungen

3.1 Infrarot-Spektroskopie

Die intensiven IR- $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Streckschwingungsbanden von Übergangsmetall-Carbonylkomplexen liegen im Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 2200 - 1600 \text{ cm}^{-1}$. Anzahl, Lage und Intensität der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden lassen Rückschlüsse auf die Zahl, Bindungsart und räumliche Anordnung der Carbonylliganden zu ^[1, 93]. Für $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Schwingungen terminaler Carbonyl-liganden werden die Banden im Bereich von $2150 - 1850 \text{ cm}^{-1}$, für halbverbrückende zwischen 1850 und 1750 cm^{-1} und für verbrückende zwischen 1800 und 1700 cm^{-1} erhalten. Die Lage der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden wird durch die Stärke der M-CO-Rückbindung von besetzten *d*-Orbitalen des Zentralatoms in antibindende Orbitale der Carbonylliganden beeinflusst. Der π -Akzeptorbeitrag hängt von der Ladung des Komplexes sowie den Akzeptor- und Donatoreigenschaften anderer Liganden im Komplex ab. Die Symmetrie der Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexe spiegelt sich im Bandenmuster der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Gruppenschwingungen wider ^[1, 93]. Die Infrarotspektren der neu dargestellten Verbindungen wurden in *n*-Pentan oder *n*-Hexan als Lösungsmittel in Calciumfluorid-Küvetten mit einem FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Alle $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden liegen zwischen $2050 - 1900 \text{ cm}^{-1}$. Sie treten somit im typischen Bereich terminaler Carbonylliganden auf.

Die Intensitäten sowie andere Besonderheiten der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden werden mit folgenden Abkürzungen charakterisiert:

vs = sehr stark, s = stark, w = schwach, br = breit, sh = Schulter.

3.1.1 Dicarbonyl-Mangan-Komplexe

Außer dem Komplex $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_2(\text{THF})]$ (**20**) sowie dem bereits literaturbekannten Dicarbonyl(η^5 -2,4-cycloheptadien-1-yl){ η^2 -bis(trimethylsilyl)acetylen}mangan ^[91] mit einem für *cis*-Dicarbonyl-Komplexe typischen Erscheinungsbild der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden, wurden keine weiteren Dicarbonyl-Verbindungen isoliert. Dicarbonyl-Komplexe lassen sich anhand ihrer IR-Spektren gut unterscheiden. So besitzen die Spektren für angular (*cis*) angeordnete

Carbonylliganden zwei Banden mit annähernd gleicher Intensität, während Carbonylliganden mit linearer (*trans*) Anordnung eine intensitätsschwache Bande bei hoher Wellenzahl für die symmetrische Streckschwingung und eine starke Bande bei kleinerer Wellenzahl für die asymmetrische Streckschwingung liefern ^[93].

Tab. 3.1.1: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Valenzschwingungen des Dicarbonyl-Mangan-Komplex **20** [cm^{-1}]

Komplex	$\tilde{\nu}_{\text{CO sym.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{CO asym.}}$
20	1930 (vs)	1861 (vs)

Die im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** deutliche Verschiebung der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Valenzschwingungen des Komplexes **20** zu kleineren Wellenzahlen läßt sich durch die Koordination des schwachen σ -Donorliganden THF an das Dicarbonyl-Mangan-Fragment erklären. Hierdurch wird die Elektronendichte am Metall erhöht und somit die π -Rückbindung der Metall-*d*-Orbitale in die π^* -Orbitale der CO-Liganden verstärkt. Dadurch wird eine Stärkung der Metall–CO-Bindung sowie eine gleichzeitige Schwächung der C–O-Bindung verursacht.

3.1.2 Tricarbonyl-Mangan-Komplexe

Die IR-Spektren der Verbindungen **2, 4, 6, 7, 10, 14, 15, 16, 17** und **18** zeigen im $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Bereich ein für Komplexe mit facialer Anordnung der Carbonylliganden typisches Erscheinungsbild. Ausgehend von einer oktaedrischen Koordinationssphäre des Metalls unterscheidet man zwischen facialer und meridionaler Anordnung der CO-Liganden. Bei facialer Anordnung werden im IR-Spektrum drei $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden mit annähernd gleicher Intensität (2 A_1 , B_2) erhalten.

Ein anderes Erscheinungsbild zeigen die Komplexe **3, 5** und **19** im IR-Spektrum. Bei ihnen lassen sich nur zwei $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden für die drei Carbonylgruppen erkennen. Durch zufällige Entartung wird für das $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Fragment lokale C_{3v} -Symmetrie vorgetäuscht. Dabei besitzt die bei kleineren Wellenzahlen liegende Bande der entarteten asymmetrischen Streckschwingung (E) etwa die doppelte Intensität der Bande der symmetrischen Streckschwingung (A_1) ^[93]. Eine nicht vollständige Entartung der asymmetrischen

Streckschwingung führt zu der Ausbildung einer Schulter bei der Bande mit niedriger Wellenzahl. Dieser Effekt tritt bei den Komplexen **4**, **6** und **9** auf.

Tab. 3.1.2: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Valenzschwingungen der Tricarbonyl-Mangan-Komplexe **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7**, **9**, **10**, **14**, **15**, **16**, **17**, **18** und **19** [cm^{-1}]

Komplex	$\tilde{\nu}_{\text{CO sym.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{CO asym.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{CO asym.}}$
1	2020 (s)	1952 (vs)	1940 (vs)
2	2019 (s)	1950 (vs)	1940 (s)
3	1999 (vs)	1914 (vs)	
4	2000 (vs)	1919 (sh)	1915 (vs)
5	1999 (vs)	1914 (vs)	
6	1995 (vs)	1913 (sh)	1908 (s)
7	2000 (vs)	1924 (s)	1914 (vs)
9	1998 (vs)	1916 (sh)	1912 (vs)
10	2020 (s)	1951 (vs)	1941 (vs)
14	2016 (vs)	1944 (s)	1937 (vs)
15	2019 (s)	1950 (vs)	1940 (s)
16	2010 (vs)	1940 (s)	1919 (s)
17	2006 (vs)	1929 (s)	1920 (vs)
18	2000 (vs)	1922 (s)	1912 (s)
19	2008 (s)	1923 (vs)	

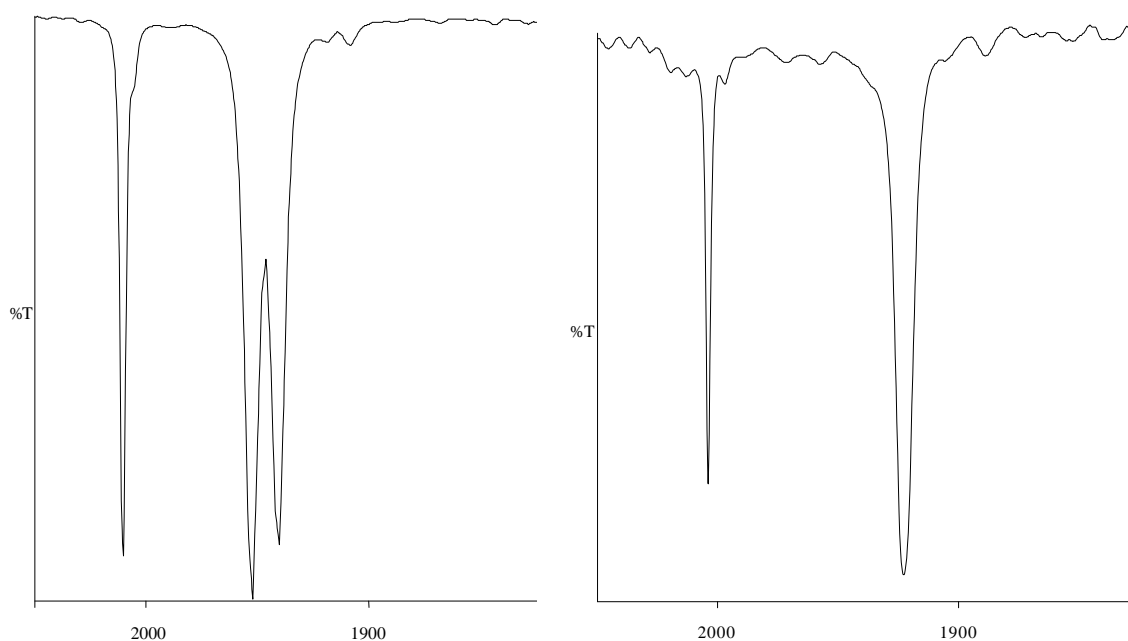


Abb. 3.1.1: IR-Spektren der Verbindungen **14** und **19** in *n*-Pentan [cm^{-1}]

Die Tricarbonyl-Mangan-Komplexe **11** und **13** zeigen im IR-Spektrum außer den erwarteten drei $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Schwingungsbanden zwei weitere Banden mit geringerer Intensität sowie eine Schulter an der mittleren, intensiven Bande. Da die IR-Spektroskopie eine sehr schnelle Meßmethode ist und molekulare Vorgänge mit einer Dauer von $> 10^{-13}$ s aufzulösen vermag, ergeben Isomere mit einer mittleren Lebensdauer von 10^{-10} s unterschiedliche IR-Banden. Die $\eta^{3:2}$ -koordinierten Liganden der Komplexe **11** und **13** besitzen sterisch aufwendige Substituenten. In Lösung existieren offensichtlich für beide Verbindungen zwei unterschiedliche Isomere, die sich bezüglich der Koordination des organischen Liganden voneinander unterscheiden. Denkbar wäre die Bindung einer *ortho*-CH-Gruppe eines Phenylsubstituenten anstelle der CC-Doppelbindung an das Mangan. Das Vorliegen dieser Isomere läßt sich bei Normalbedingungen ($T = 298$ K) für die Verbindungen **11** und **13** durch die deutlich langsamere NMR-Spektroskopie nicht nachweisen ^[94, 95].

Eine wie von *E. C. Koch* ^[84, 85] festgestellte Rotationsbehinderung der Phenylsubstituenten an Tricarbonyl{1-4,2'- η -4,6-dimethyl-1,2-diphenyl-5-(*E*-1',2'-diphenyl-vinyl)cyclohepta-1,3-dien}mangan erklärt das Auftreten der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden zweier Isomere der Komplexe **11** und **13** aufgrund der gegebenen Konstitutionen weniger zwanglos.

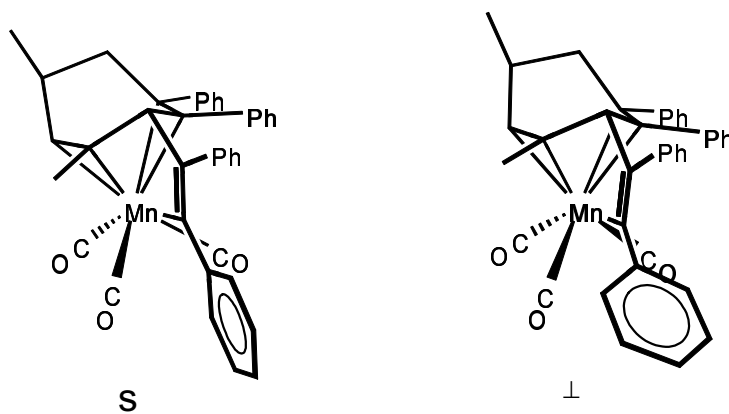


Abb. 3.1.2: Stellung der Phenylgruppe ($||$, \perp) zur Mangan- σ -Bindung ^[84, 85]

Tab. 3.1.3: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Valenzschwingungen der Tricarbonyl-Mangan-Komplexe **11** und **13** [cm^{-1}]

Komplex	$\tilde{\nu}_{\text{CO sym.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{CO asym.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{CO asym.}}$
11	2011 (s)	1934 (vs)	1923 (s)
	2020 (w)	1952 (w, br)	
13	2000 (vs)	1918 (s)	1914 (vs)
	2015 (w)	1945 (w, br)	

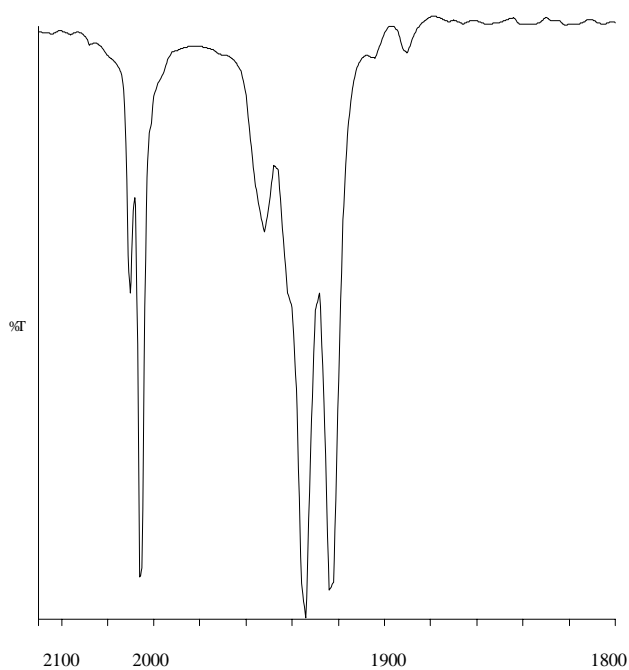


Abb. 3.1.3: IR-Spektrum der Verbindung **11** in *n*-Pentan $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

3.2 $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren liefern einen wichtigen Beitrag zur Charakterisierung neuer Verbindungen. Sie geben Aufschluß über Anzahl und Lage der Protonen in den untersuchten Molekülen. Um die Analyse der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der im Rahmen dieser Arbeit neu dargestellten Verbindungen zu erleichtern, werden homonukleare Spinentkopplungsexperimente sowie zweidimensionale H,H-COSY-45-Spektren herangezogen^[96].

Die chemischen Verschiebungen werden nach der δ -Skala relativ zu TMS mit dem Signal des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittel als internem Standard, die Kopplungskonstanten J sind in Hertz [Hz] ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben.

Für die Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett	d = Dublett	d^2 = Doppeldublett	d^3 = Doppeldoppeldublett
t = Triplet	dt = Doppeltriplett	q = Quartett	m = Multipllett.

3.2.1 Tricarbonyl $\{\eta^5$ -6-(2'-buten-2'-yl)-2,4-cycloheptadien-1-yl)mangan (2)

Das Reaktionsverhalten von Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (**1**) gegenüber 2-Butin (**a**) wurde zwar bereits untersucht^[91, 97], allerdings blieben hierbei mehrere Fragen offen, die ein erneutes Studium dieses Systems klären sollten.

Bei der Photoreaktion von **1** mit einem Überschuß an **a** entsteht unter anderem die Verbindung **2**. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes **2** findet man für 15 Protonen elf Signalgruppen mit den relativen Intensitäten von 1:1:1:1:1:1:1:3:3:1. Das Quartett bei tiefstem Feld, $\delta = 5.08$ ppm, mit einer Kopplungskonstanten von 6.4 Hz, kann 3'-H der 2'-Buten-2'-yl-Einheit zugeordnet werden. Das Dublett bei $\delta = 1.45$ ppm wird der am gleichen C-Atom gebundenen Methylgruppe 4'-CH₃ zugeordnet. Diese Signale belegen somit eindeutig eine CC-Verknüpfung zwischen dem Cycloheptadienylliganden von **1** und einer 2-Butin-Einheit mit nachfolgender Protonenverschiebung. Das Singulett bei $\delta = 1.58$ ppm entspricht somit der zweiten Methylgruppe der 2'-Buten-2'-yl-Einheit. Die restlichen acht Signale bilden ein zusammenhängendes Spinsystem. Ausgehend vom Doppeldublett bei $\delta = 5.01$ ppm ($J =$

6.3, 6.0 Hz), das dem olefinischen Proton 3-H zugeordnet wird, können durch homonukleare Einstrahlungsexperimente die Signale bei $\delta = 4.80$ ppm ($J = 8.6, 6.0$ Hz) und $\delta = 4.19$ ppm ($J = 10.0, 6.3$ Hz), den zu 3-H benachbarten Protonen 4-H und 2-H zugewiesen werden. Diese stehen in Spin-Spin-Wechselwirkung mit den Resonanzen bei $\delta = 3.40$ und 3.29 ppm, die den Protonen 1-H und 5-H zuzuordnen sind. Die Linien dieser beiden zum Doppeldublett aufgespaltenen Signale sind durch nicht aufgelöste Fernkopplungen verbreitert. Die Kopplungen zwischen 1-H und den benachbarten Methylenprotonen 7-H und 7'-H, werden mit 3.7 Hz und 3.0 Hz ermittelt. Deren Signale treten als Doppeldoppeldublett bei $\delta = 2.77$ ppm (7-H) und als Doppeldublett bei $\delta = 1.98$ ppm (7'-H) mit einer für aliphatische Methylengruppen typischen geminalen Kopplung von 15.5 Hz in Resonanz. Für das im Spektrum als Multiplett auftretende Methinproton 6-H, $\delta = 1.37$ ppm, werden vicinale Kopplungen von 10.0 Hz und 5.7 Hz zu den Protonen 7-H und 7'-H festgestellt. Eine kleine Kopplung von 3.0 Hz besteht zwischen den benachbarten Protonen 5-H und 6-H. Die vollständige Zuordnung der im ¹H-NMR-Spektrum gefundenen Signale belegt somit die Entstehung von Tricarbonyl{ η^5 -6-(2'-buten-2'-yl)-2,4-cycloheptadien-1-yl}mangan (**2**).

Tab. 3.2.1: ¹H-NMR-Daten des Komplexes **2**

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform
3'-H	5.08	q	7-H	2.77	d ³
3-H	5.01	dd	7'-H	1.98	dd
4-H	4.80	dd	1'-H ^{a)}	1.58	s
2-H	4.19	dd	4'-H ^{a)}	1.45	d
1-H	3.40	dd	6-H	1.37	m
5-H	3.29	dd			

^{a)} Methylgruppe

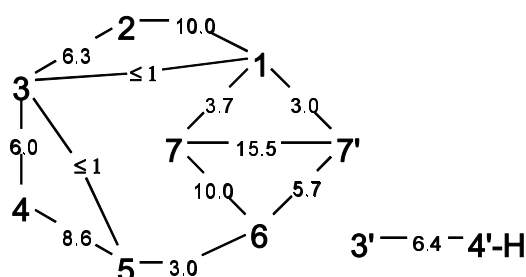


Abb. 3.2.1: Kopplungskonstantendiagramm der Verbindung **2**

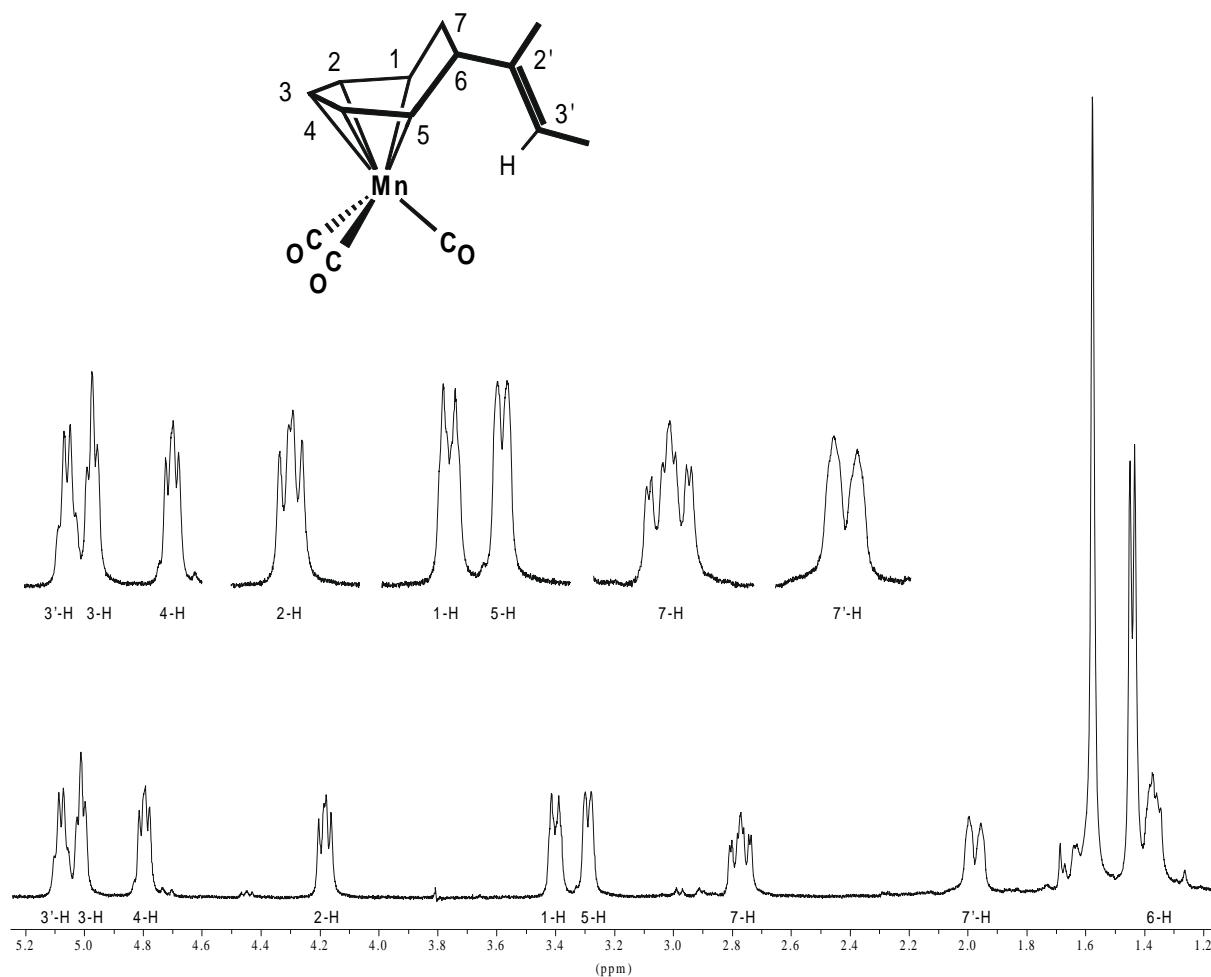


Abb. 3.2.2: 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **2** in C_6D_6 , 298 K

3.2.2 Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetramethyl-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl)mangan (**3**)

Als zweites Produkt kann Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetramethyl-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl)mangan (**3**) nach HPL-chromatographischer Aufarbeitung aus der Rohlösung isoliert werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **3** weist elf Signale der relativen Intensität von 1:1:1:1:3:3:3:2:2:1:3 auf. Die zu tiefen Feld verschobenen Signale bei $\delta = 3.71$ und 3.28 ppm entsprechen den Protonen 6-H ($J = 8.3, 8.0$ Hz) und 5-H ($J = 8.3, 5.8, 0.7$ Hz), der an das Metall koordinierten CC-Doppelbindung. Die Signale stehen weiterhin in Spin-Spin-Wechselwirkung mit den Resonanzen bei $\delta = 2.90$ ($J = 6.0, 5.8$ Hz) und $\delta = 2.21$ ($J = 8.0, 3.6, 3.1$ Hz) ppm, die dem Proton 4-H und dem Brückenkopfproton 7-H entsprechen. Kleine Kopplungen von 3.6 und 3.1 Hz werden zwischen 7-H und den Methylenprotonen 8-H und 8'-H gefunden. Die als Multipletts auftretenden Signale bei $\delta = 0.96$ ppm, $\delta = 1.08$, 1.14

und $\delta = 1.30, 1.32$ ppm werden den Methylenprotonen 8'-H, 8-H/9-H und 9'-H sowie dem Methinproton 10-H zugeordnet. Die zwischen den letztgenannten Protonen auftretenden Kopplungen können aufgrund von Signalüberlagerungen nicht bestimmt werden. Die aus den Einstrahlungsexperimenten und dem ¹H-NMR-Spektrum gewonnenen Daten zeigen, daß Verbindung **3** durch eine formale [5+2],*homo*[5+2]-Cycloaddition von **a** an **1** entstanden ist.

Tab. 3.2.2: ¹H-NMR-Daten des Komplexes **3**

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform
6-H	3.71	dd	1-CH ₃	1.51	s
5-H	3.28	d ³	10-H/9'-H	1.32	m
4-H	2.90	dd	9-H	1.14	m
7-H	2.21	d ³	8-H	1.08	m
3-CH ₃	1.67	s	8'-H	0.96	m
2-CH ₃	1.66	s	11-CH ₃	0.80	s

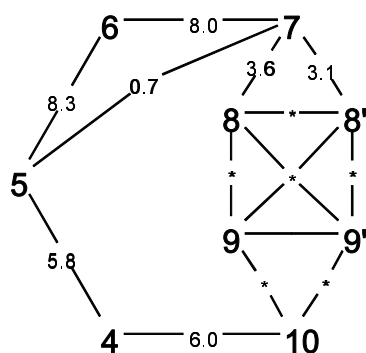


Abb. 3.2.3: Kopplungsdiagramm von Verbindung **3**

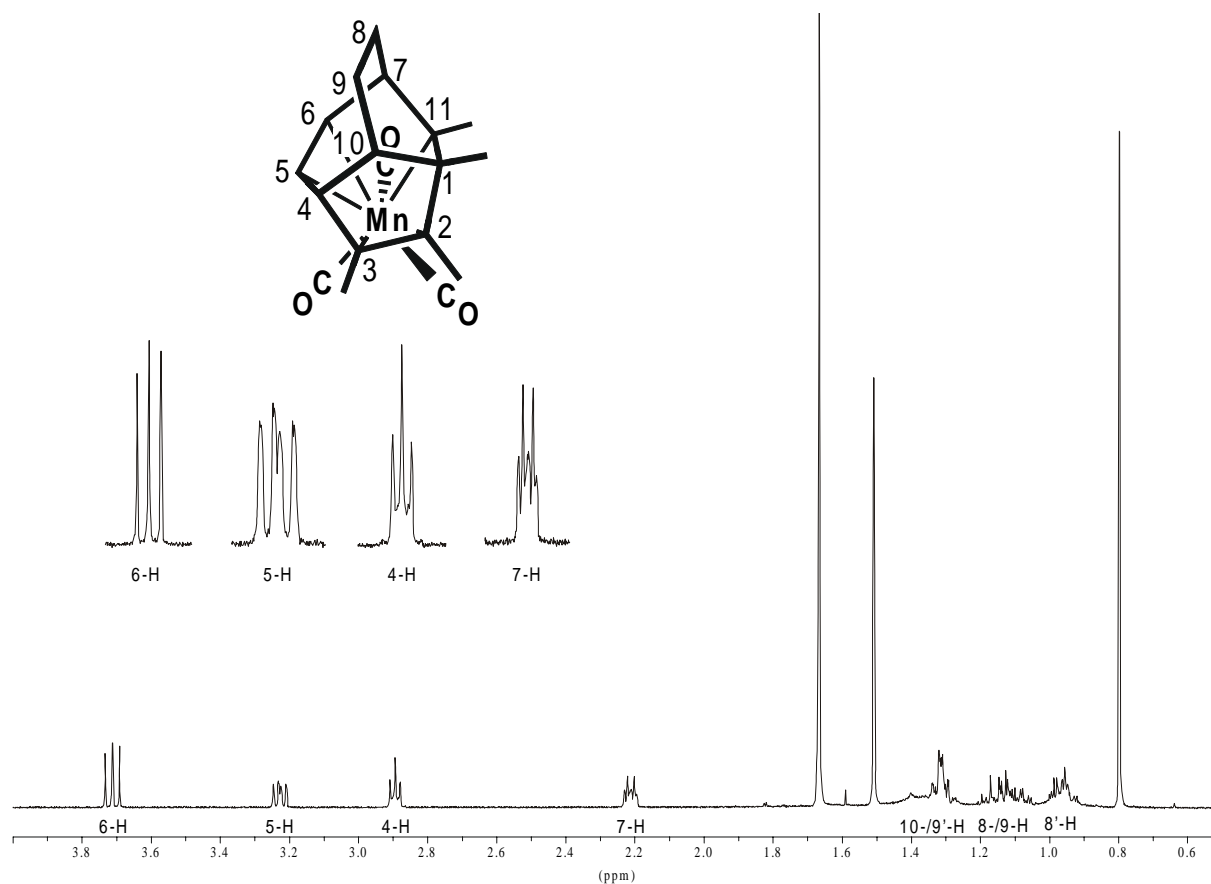


Abb.3.2.4: 400 MHz ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **3** in C₆D₆, 298 K

3.2.3 Tricarbonyl{ $\eta^{3:2}$ -1,9-dimethyl-5-(2'-buten-2'-yl)bicyclo[4.2.1]nona-3,7-dien-2-yl}mangan (**4**)

Als eine strukturell äußerst interessante Verbindung erweist sich der thermolabile Komplex **4**, der nach HPL-chromatographischer Aufarbeitung erhalten wird. Im ¹H-NMR-Spektrum werden 13 Signalgruppen mit einem Integrationsverhältnis von 1:1:1:1:1:1:1:1:3:3:1:3:3 beobachtet, die auf eine Addition von zwei 2-Butin-Einheiten an den organischen Liganden deuten. Das Quartett im Olefinbereich bei $\delta = 5.49$ ppm, welches zu dem Dublett dreifacher Intensität bei $\delta = 1.64$ ppm eine Kopplung von $^3J = 7.0$ Hz zeigt, spricht für das Vorliegen eines 2-Buten-2-yl-Restes, zu dem auch das Methylsingulett $\delta = 1.85$ ppm gehört, welches durch Fernkopplungen (>1 Hz) leicht verbreitert ist. Die restlichen Signale einfacher Intensität sind durch Spin-Spin-Wechselwirkungen miteinander verbunden und bilden ein zusammenhängendes, verzweigtes 8-Spin-System. Die bei tiefsten Feld, $\delta = 5.99$ ppm ($J = 15.4$ Hz) und 5.87 ppm ($J = 15.4, 8.8$ Hz), als Dublett und Doppeldublett auftretenden Signale, werden den Protonen einer freien CC-Doppelbindung zugeordnet. Durch

homonukleare Entkopplungsexperimente kann das Doppeldoppeldublett bei $\delta = 2.28$ ppm als Verzweigungspunkt des 8-Spin-Systems identifiziert werden. Dieses steht nicht nur mit dem Signal bei 5.87 ppm in Spin-Spin-Wechselwirkung, sondern auch durch weitere Kopplungen von $^3J = 3.9$ Hz und 4.5 Hz mit den bei $\delta = 3.24$ und 1.60 ppm als Doppeldublett und Doppelquartett in Resonanz tretenden Protonen. Das Methyldublett bei $\delta = 1.05$ ppm ist über eine Kopplung von 7.2 Hz mit dem Doppelquartett verbunden. Zusammen mit dem Methylsingulett $\delta = 1.52$ ppm beweisen die letztgenannten Signale das Vorliegen einer But-2-yl-3-yliden-Einheit im Molekül. Diese ist in 3-Stellung an eine Kette aus sieben sp^2 - und sp^3 -Methingruppen gebunden. Da beide Enden dieser Kette sp^2 -Methingruppen entsprechen, bieten sich diese als Verknüpfungsstellen zur But-2-yl-3-yliden-Einheit an. Aufgrund der chemischen Verschiebungen und Spinmultiplizitäten können die verbleibenden drei Signale im Bereich von $\delta = 4.88 - 4.45$ ppm den Protonen eines koordinierten Enylsystems zugeordnet werden. Damit ist ein 1,9-Dimethyl-bicyclo[4.2.1]nona-3,7-dien-2-yl-Ligand mit 2'-Buten-2'-yl-Substituenten in 5-Position zu diskutieren. Die Absättigung des Tricarbonyl-Mangan-Fragmentes erfolgt somit über die Koordination der Kohlenstoffe 2-, 3- und 4-C des Enylsystems sowie den Kohlenstoffen 2'- und 3'-C der exocyclischen 2-Buten-2-yl-Einheit.

Tab. 3.2.3: ¹H-NMR-Daten des Komplexes 4

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform
8-H	5.99	d	6-H	2.28	dt
7-H	5.87	dd	1'-H ^{a)}	1.85	s
3'-H	5.49	q	4'-H ^{a)}	1.64	d
3-H	4.88	d ³	9-H	1.60	dq
4-H	4.55	dd	1-CH ₃	1.52	s
2-H	4.45	d	9-CH ₃	1.05	d
5-H	3.24	d ³			

^{a)} Methylgruppe

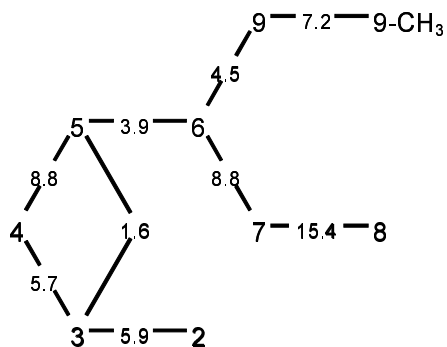


Abb. 3.2.5: Kopplungsdiagramm der Verbindung 4

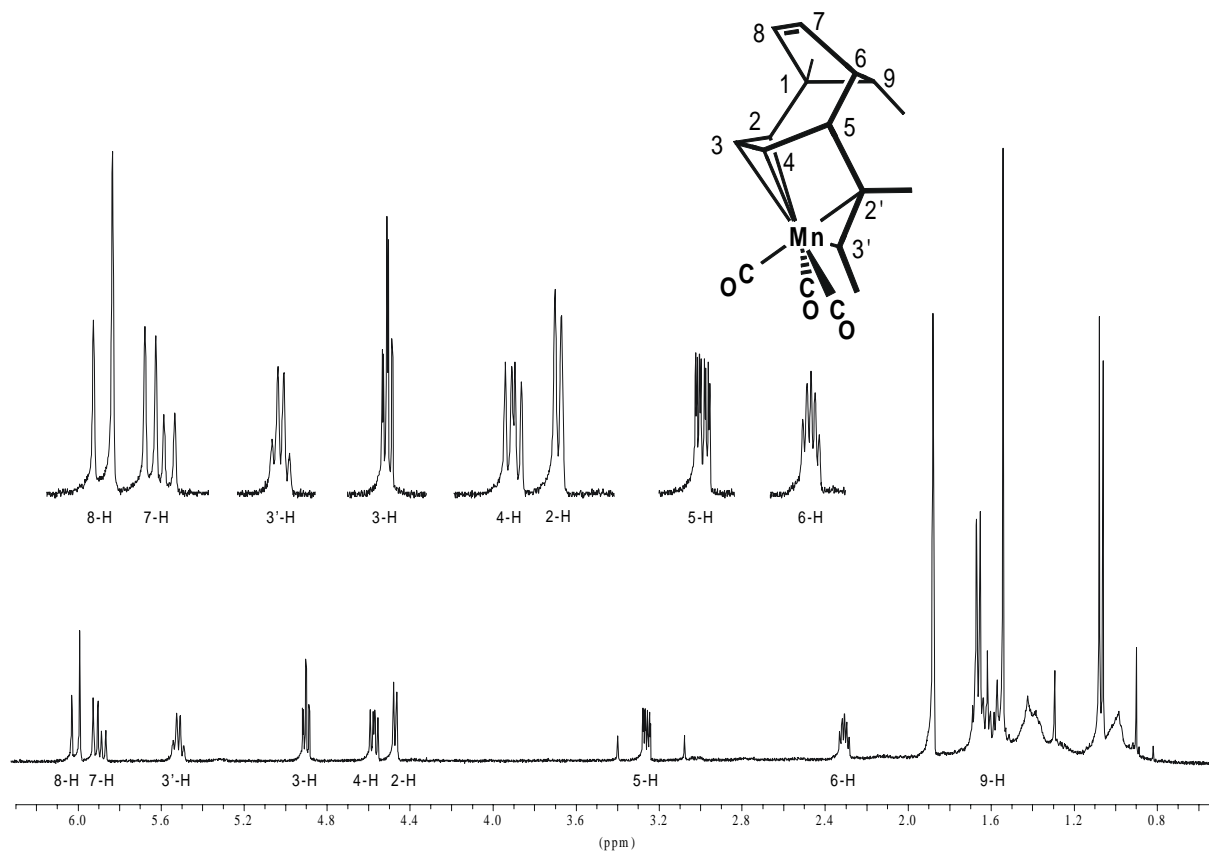


Abb. 3.2.6: 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ der Verbindung 4 in C_6D_6 , 298 K

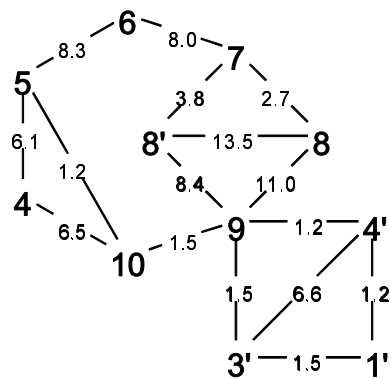
3.2.4 Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetramethyl-9-(2'-buten-2'-yl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]-undeca-2,5-dien-11-yl}mangan (5)

Bei der photochemischen Umsetzung von **1** mit einem Überschuß an **a** entsteht als weiterer Komplex Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetramethyl-9-(2'-buten-2'-yl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]-undeca-2,5-dien-11-yl}mangan (**5**). Das ¹H-NMR-Spektrum weist 13 Signale für die 27 Protonen mit den relativen Intensitäten von 1:1:1:1:1:1:3:3:1:3:6:2:3 auf. Das zu tiefstem Feld verschobene Signal tritt bei $\delta = 5.16$ ppm ($J = 6.6, 1.5, 1.5$ Hz) als q^2d in Resonanz und wird dem Proton der 2'-Buten-2'-yl-Gruppe zugeordnet. Es steht in starker Spin-Spin-Wechselwirkung mit dem d^2q -Signal bei $\delta = 1.56$ ppm ($J = 6.6, 1.2, 1.2$ Hz), welches die ebenfalls am sp^2 -hybridisierten 3'-C-Atom gebundene Methylgruppe ergibt. Die chemischen Umgebungen der an das Mangan koordinierten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome 2-C und 3-C sollten nahezu gleich sein. So werden die an diese Atome gebundenen Methylgruppen 2-CH₃ und 3-CH₃ dem Singulett bei $\delta = 1.49$ ppm zugesprochen. Die größte Abschirmung erfährt die Methylgruppe an dem am Mangan σ -gebundenen 11-C-Atom. Ihr wird das Signal bei $\delta = 0.85$ ppm zugewiesen. Die verbleibenden zwei deutlich verbreiterten Singuletts mit dreifacher Intensität, $\delta = 1.70$ und 1.68 ppm, repräsentieren die Methylgruppen 1-CH₃ und 1'-CH₃. Die übrigen 7 Signale bilden ein cyclisches Spin-System, welches die Grundstruktur des Cycloheptadienyl-Liganden erkennen läßt. Die beiden d^3 -Signale bei $\delta = 1.17$ ($J = 13.5, 11.0, 2.7$ Hz), 1.22 ($J = 13.5, 8.4, 3.8$ Hz) ppm werden anhand der Kopplungskonstanten und auf Basis selektiver Einstrahlungsexperimente den Methylenprotonen 8-H und 8'-H zugeordnet. Die mit diesen koppelnden Protonen 7-H und 9-H treten ebenfalls als d^3 -Signale bei $\delta = 2.37$ ($J = 8.0, 3.8, 2.7$ Hz) und 1.94 ppm ($J = 11.0, 8.4, 1.5$ Hz) in Resonanz. Das Signal von 9-H erscheint im Spektrum als Doppeldoublett, dessen Linien keinerlei Feinstruktur erkennen lassen, aber infolge weiterer Spin-Spin-Wechselwirkungen deutlich verbreitert sind. Dies erklärt die Zuordnung der kleinen Kopplung von 1.5 Hz, die auch im Signal 10-H gefunden wird. Das Brückenkopfproton 7-H steht zusätzlich in Wechselwirkung mit dem olefinischen Proton 6-H bei $\delta = 3.76$ ppm, was durch eine Kopplung von 8.0 Hz belegt wird. In direkter Nachbarschaft dazu erscheint das zweite olefinische Proton 5-H, $\delta = 3.23$ ppm ($J = 8.3, 6.1$ Hz), welches Kopplungen zu 6-H ($J = 8.3$ Hz) und dem Proton 4-H ($J = 6.5, 6.1$ Hz) zeigt. Das Signal der Brückenkopf-Methingruppe 10-H erscheint als Doppeldoublett bei $\delta = 1.65$ ppm. Die auffällig kleine vicinale Kopplung von 1.5 Hz zum benachbarten Proton 9-H kann durch einen Diederwinkel von annähernd 90° erklärt werden.

Tab. 3.2.4: $^1\text{H-NMR}$ -Daten des Komplexes **5**

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform
3'-H	5.16	q^2d	1'-H ^{a)}	1.68	s
6-H	3.76	dd	10-H	1.65	dd
5-H	3.23	dd	4'-H ^{a)}	1.56	d^2q
4-H	2.98	dd	2-CH ₃ /3-CH ₃	1.49	s
7-H	2.37	d^3	8'-H	1.22	d^3
9-H	1.94	d^3	8-H	1.17	d^3
1-CH ₃	1.70	s	11-CH ₃	0.85	s

^{a)} Methylgruppe

Abb. 3.2.7: Kopplungsdiagramm von Verbindung **5**

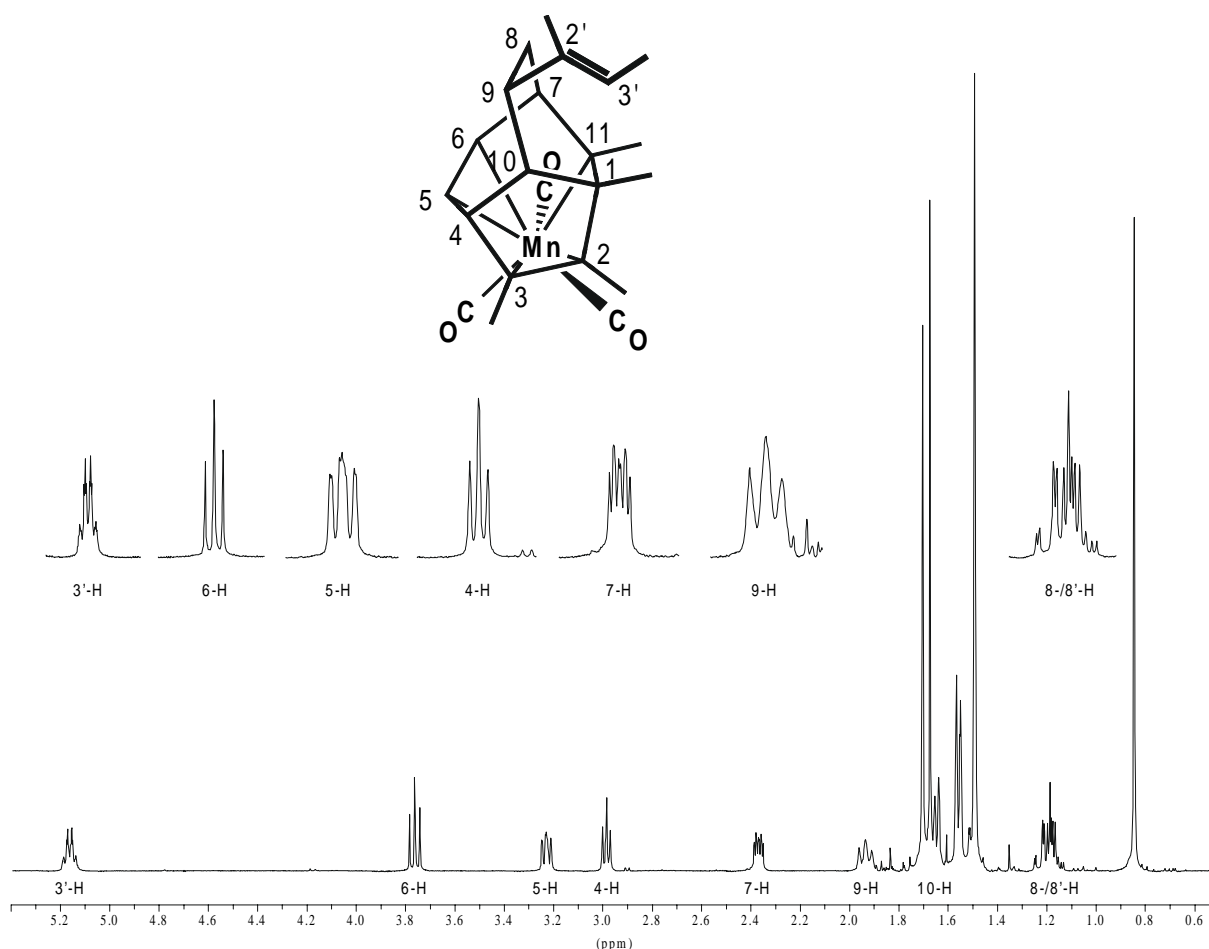


Abb. 3.2.8: 400 MHz ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **5** in C₆D₆, 298 K

3.2.5 Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,6,7,8,9,11-octamethyl-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5,8-trien-11-yl)mangan (**6**)

Ein weiteres überraschendes Bild liefert das ¹H-NMR-Spektrum der ebenfalls aus der Umsetzung von **1** mit 2-Butin (**a**) isolierten Verbindung **6**. So erkennt man nur drei Signale im olefinischen bzw. aliphatischen Bereich des Spektrums mit den relativen Intensitäten von eins, sowie acht Signale mit einer Intensität von drei. Dies deutet darauf hin, daß der ursprüngliche organische Cycloheptadienyl-Ligand nicht mehr vorhanden ist. Aufgrund der Anzahl der Methylsignale muß davon ausgegangen werden, daß vier 2-Butin-Einheiten am Aufbau des neuen Liganden beteiligt sind. Nimmt man das IR-Spektrum des Komplexes **6** zu Hilfe, so legen die vorhandenen $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden nahe, daß das Metallcarbonylfragment in einer ähnlichen chemischen Umgebung wie die Verbindung **3** vorliegt, was einen verwandten strukturellen Aufbau des Liganden impliziert.

Da von **6** die Molekülstruktur kristallographisch ermittelt werden konnte, basiert die Zuordnung der Signale auf dieser Struktur. Das zu tiefstem Feld verschobene Doppeldublett, $\delta = 3.42$ ppm ($J = 6.2, 6.2$ Hz), wird dem am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff befindlichen 4-H zugeordnet. Die beiden Protonen 5-H und 10-H treten bei $\delta = 3.26$ ppm ($J = 6.2$ Hz) und 2.22 ppm ($J = 6.2$ Hz) als Dubletts in Resonanz. Die zwei Singulett-Signale bei $\delta = 2.06$ und 1.84 ppm werden den Methylgruppen an der freien Doppelbindung 8- und 9-CH₃ zugeordnet. Die aufgrund der Koordination der Doppelbindungen an das Metallfragment zu höherem Feld verschobenen drei folgenden Signale $\delta = 1.73, 1.70$ und 1.69 ppm, werden den Methylgruppen 3-CH₃, 2-CH₃ und 6-CH₃ zugewiesen. Der Brückenkopf-Methylgruppe 7-CH₃ kann das Singulett bei $\delta = 1.49$ ppm zugeordnet werden, die 1-CH₃ Methylgruppe absorbiert bei $\delta = 1.34$ ppm. Das verbleibende, zu höchstem Feld verschobene Singulett, $\delta = 0.93$ ppm, wird der am η^1 -koordinierten Kohlenstoff gebundenen 11-CH₃-Gruppe zugewiesen.

Tab. 3.2.5: ¹H-NMR-Daten von Komplex **6**

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform
4-H	3.42	dd	2-CH ₃	1.70	s
5-H	3.26	d	6-CH ₃	1.69	s
10-H	2.22	d	7-CH ₃	1.49	s
8-CH ₃	2.06	s	1-CH ₃	1.34	s
9-CH ₃	1.84	s	11-CH ₃	0.93	s
3-CH ₃	1.73	s			

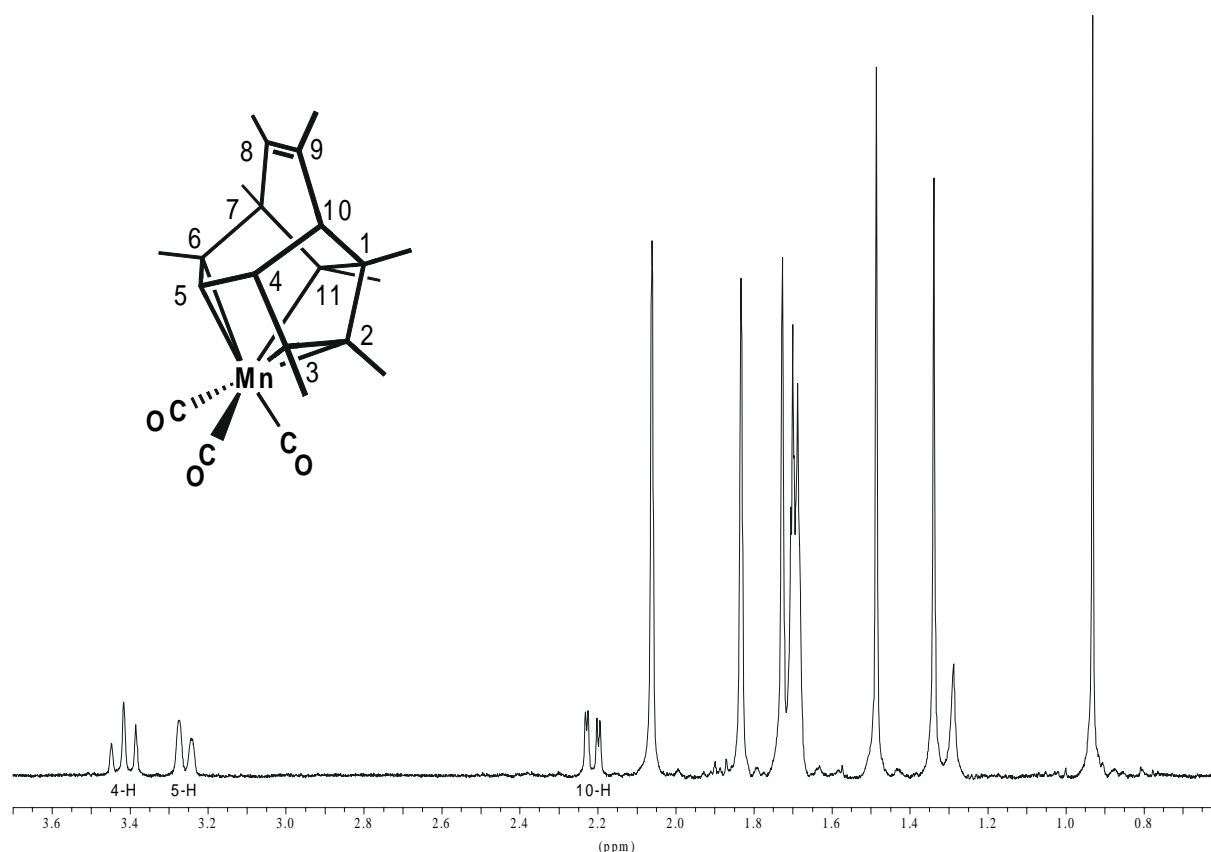


Abb. 3.2.9: 400 MHz ¹H-NMR der Verbindung **6** in CD₂Cl₂, 298 K

3.2.6 Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-11-ethyliden-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2-en-6-yl)mangan (**7**)

Das durch die photochemische Umsetzung von **1** mit 3-Hexin (**b**) entstehende Produkt **7** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum 20 separierte Signalgruppen. Die Zuordnung der Signale gelingt unter Zuhilfenahme der selektiven Spinentkopplung, eines zweidimensionalen H,H-korrelierten ¹H-NMR-Spektrums sowie aufgrund der röntgenographisch ermittelten Molekülstruktur. Die Analyse der Spektren belegt die Verknüpfung zweier 3-Hexin-Moleküle an den ursprünglichen Cycloheptadienylliganden. Die drei bei $\delta = 0.66, 0.77$ und 0.80 ppm als Triplett erscheinenden Methylgruppen sowie die sechs diastereotopen als Doppelquartetts zu identifizierenden Methylenprotonensignale bei $\delta = 1.76, 1.89; 1.09, 1.40$ und $1.71, 2.45$ ppm können den Ethyleinheiten in 1-, 2- und 3-Position des organischen Liganden zugewiesen werden. Die zum Dublett aufgesplante Methylgruppe, $\delta = 1.70$ ppm, befindet sich in terminaler Position an der von 11-C ausgehenden exocyclischen, an das Mangan koordinierten Doppelbindung. Am gleichen Kohlenstoff befindet sich das zu tiefsten Feld

verschobene Proton 18-H, das bei $\delta = 4.15$ ppm ($J = 6.6$ Hz) absorbiert. Die restlichen neun Signale bilden durch Spin-Spin-Wechselwirkungen ein zusammenhängendes 9-Spinsystem. Auffallend dabei erscheinen die bei $\delta = 3.05$ und 2.89 ppm d^3 -Signale der Protonen 5^{exo} -H und 5^{endo} -H mit einer geminalen Kopplung von 13.8 Hz. Beide Signale sind durch Kopplungen mit 4-H bei $\delta = 2.31$ ppm (d^4) und 6-H bei $\delta = 0.41$ ppm (d^4), verbunden. Letzteres erfährt durch die direkte Koordination des Methinkohlenstoffes an das Zentralatom die größte Abschirmung und ist somit zu höchstem Feld verschoben. Das Proton mit einem d^3 -Signal bei $\delta = 2.50$ ppm koppelt sowohl mit 6-H und den beiden aliphatischen Methylenprotonen 8- und 8'-H. Trotz teilweiser Überlagerung des Methylen Signals von $3\text{-CH}_2\text{CH}_3$ können die exakten Kopplungskonstanten vollständig ermittelt werden. Das Signal wird dem Brückenkopfproton 7-H zugewiesen. Die bei $\delta = \text{ca. } 1.36$ ppm als überlagerte Signale auftretenden Resonanzen der Protonen 8- und 8'-H können nur teilweise analysiert werden.

Tab. 3.2.6: ¹H-NMR-Daten von Komplex 7

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform
18-H	4.15	q	18-CH-CH ₃	1.70	d
5^{exo} -H	3.05	d^3	10-H	1.49	m
5^{endo} -H	2.89	d^3	9'-H	1.42	m
7-H	2.50	d^3	2-CH ₂ CH ₃	1.40	dq
3-CH ₂ CH ₃	2.45	dq	8/8'-H	1.36	m
4-H	2.31	d^4	2-CH ₂ CH ₃	1.09	dq
1-CH ₂ CH ₃	1.89	dq	3-CH-CH ₃	0.80	t
9-H	1.79	m	2-CH-CH ₃	0.77	t
1-CH ₂ CH ₃	1.76	dq	1-CH-CH ₃	0.66	t
3-CH ₂ CH ₃	1.71	dq	6-H	0.41	d^4

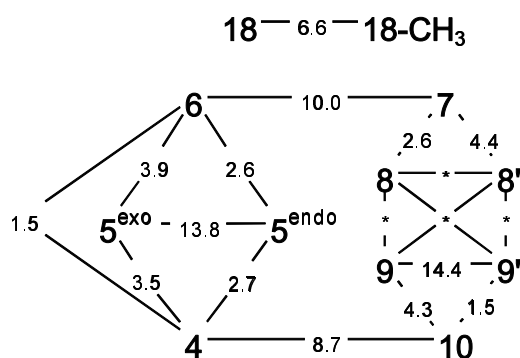


Abb. 3.2.10: Kopplungskonstantendiagramm der Verbindung 7

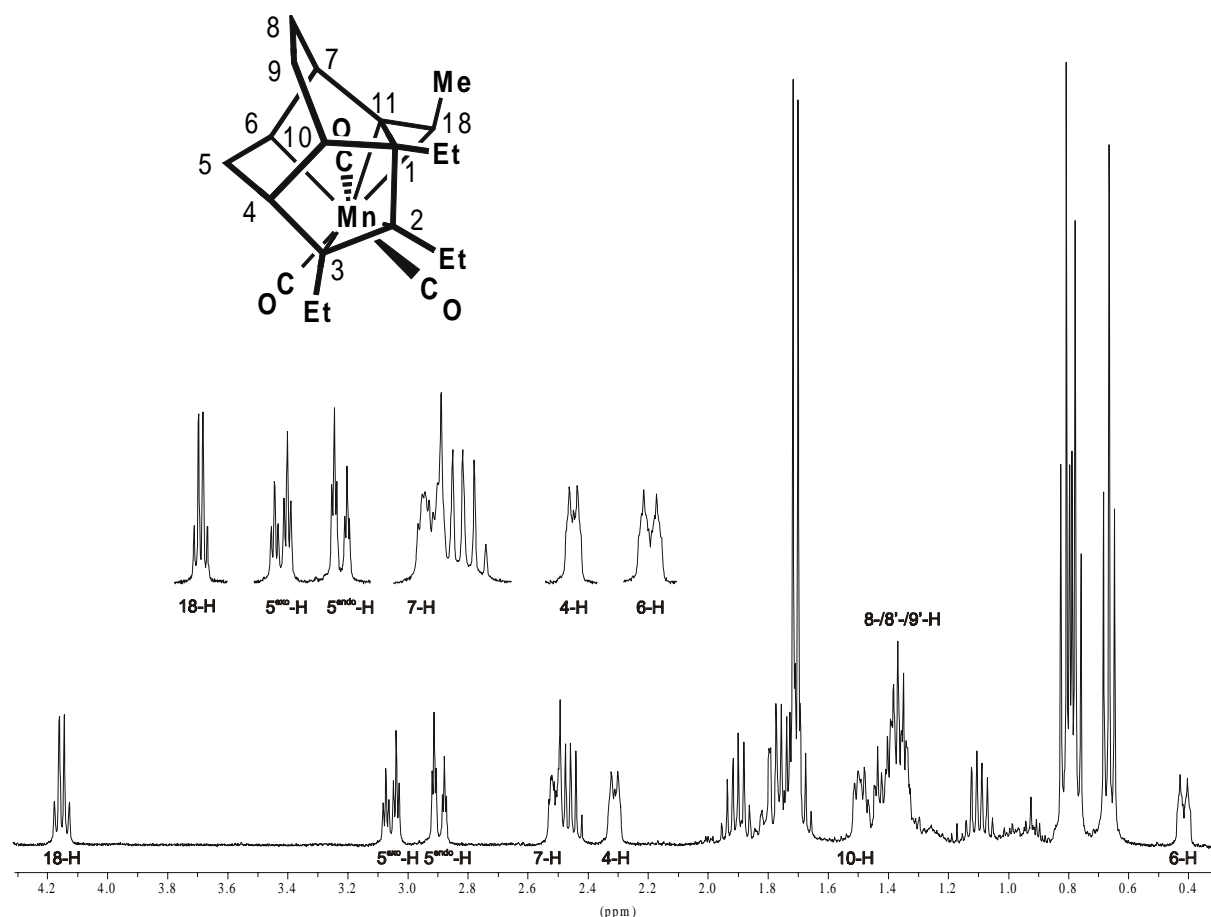


Abb. 3.2.11: 400 MHz ¹H-NMR-Spektrum des Komplex **7** in C₆D₆, 298 K

3.2.7 Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetraethyl-9-(3'-hexen-3'-yl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]-undeca-2,5-dien-11-yl}mangan (**9**)

Bei der Photoreaktion von **1** mit einem Überschuß an 3-Hexin entsteht Komplex **9**. Im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **8** findet man für die 39 Protonen 18 Signalgruppen mit den relativen Intensitäten von 1:1:1:1:1:1:10:1:1:3:1:1:3:3:3:3.

Aus der Anzahl der Protonen im Spektrum läßt sich auf die Verknüpfung von drei 3-Hexin-Einheiten mit dem koordinierten Siebenring schließen. Das Triplet bei tiefstem Feld, $\delta = 5.11$ ppm, wird dem olefinischen Proton der 3'-Hexen-3'-yl-Einheit zugeordnet. Anhand von selektiven Spinentkopplungsexperimenten kann das Signal bei $\delta = 2.01$ ppm der am gleichen Kohlenstoffatom gebundenen Methylengruppe zugewiesen werden. Das Doppeldublett bei $\delta = 3.75$ ppm ($J = 8.2, 8.2$ Hz) wird dem Proton am 6-C-Atom zugeordnet. Es steht in Wechselwirkung mit dem Proton 5-H bei $\delta = 3.21$ ppm ($J = 8.2, 5.8, 1.3$ Hz) und dem Brückenkopfproton 7-H, $\delta = 2.89$ ppm ($J = 8.2, 3.9, 2.3$ Hz). Das als Doppeldublett im

Spektrum erscheinende Methinproton 4-H ist über Kopplungen mit dem Multipllett von 10-H bei $\delta = 1.90$ ppm ($J = 6.5, 2.7, 1.3$ Hz) und dem als Doppeldoppeldublett auftretende Proton 5-H bei $\delta = 3.21$ ppm ($J = 8.2, 5.8, 1.3$ Hz) verbunden.

Die Signale der verbleibenden drei Gerüstprotonen des ursprünglichen Siebenrings bilden durch Spin-Spin-Wechselwirkungen mit den bereits beschriebenen Protonen ein zusammenhängendes, cyclisches 8-Spin-System. Das Signal des am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom 9-C befindliche Proton kann aufgrund von Signalüberlagerungen nur durch das 400 MHz-COSY-90-Spektrum bei $\delta = 2.18$ ppm ermittelt werden. Die Methylenprotonen 8-H und 8'-H der Brücke erscheinen als d^3 -Signale bei $\delta = 1.40$ ppm ($J = 13.6, 6.2, 2.3$ Hz) und 1.14 ppm ($J = 13.6, 8.2, 3.9$ Hz). Für die weiteren acht überlagerten Signale der Methylenprotonen der Ethyleinheiten im Bereich von $\delta = 2.28$ bis 1.88 ppm, konnte nur unter Zuhilfenahme des zweidimensionalen H,H-korrelierten NMR-Spektrums eine genaue Zuordnung erfolgen. Die Kopplungskonstanten wurden durch Simulation einzelner Bereiche des Spektrums ermittelt ^[98]. Die genauen Zuordnungen der Methylenprotonen der Ethylgruppen können aus der *Tabelle 3.2.7* entnommen werden. Das Kopplungsdiagramm ist in der *Abbildung 3.2.12* dargestellt.

Die Zuordnung der sechs als Triplets auftretenden Methylgruppen erfolgt ebenfalls mit Hilfe des 400 MHz-COSY-90-Spektrums. Das Signal der bei $\delta = 1.48$ ppm in Resonanz tretenden Methylgruppe wird der Ethylgruppe zugeordnet, die an einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom gebunden ist. Durch die σ -Koordination des 11-C an das Mangan, ist für die Methylprotonen der Ethylgruppe an 11-C mit der größten Abschirmung zu rechnen. Daher wird diesen das Signal bei $\delta = 0.56$ ppm zugeordnet. Die restlichen vier Methyltriplets resultieren von den an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen gebundenen Ethylgruppen und sollten somit ähnliche chemische Verschiebungen aufweisen. Die exakte Zuordnung ist aus *Tabelle 3.2.7* ersichtlich.

Tab. 3.2.7: ¹H-NMR-Daten von Komplex **9**

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform
4'-H	5.11	t	10-H	1.90	m
6-H	3.75	dd	2-CH ₂ -CH ₃	1.73	dq
4-H	3.27	dd	11-CH ₂ -CH ₃	1.68	dq
5-H	3.21	d ³	1-CH ₂ -CH ₃	1.48	dq
7-H	2.89	d ³	11-CH ₂ -CH ₃	1.45	dq
3'-CH ₂ -CH ₃	2.47	dq	8-H	1.40	m
2-CH ₂ -CH ₃	2.24	dq	8'-H	1.14	d ³
3'-CH ₂ -CH ₃	2.21	dq	2-CH ₂ -CH ₃	0.96	t
9-H	2.18	m	4'-CH ₂ -CH ₃	0.95	t
3-CH ₂ -CH ₃	2.09	dq	3'-CH ₂ -CH ₃	0.88	t
1-CH ₂ -CH ₃	2.08	dq	3-CH ₂ -CH ₃	0.87	t
4'-CH ₂ -CH ₃	2.01	m	11-CH ₂ -CH ₃	0.56	t
1-CH ₂ -CH ₃	1.99	dq			

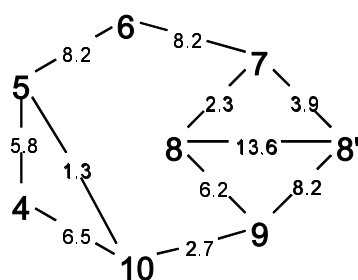


Abb. 3.2.12: Kopplungskonstantendiagramm der Verbindung **9**

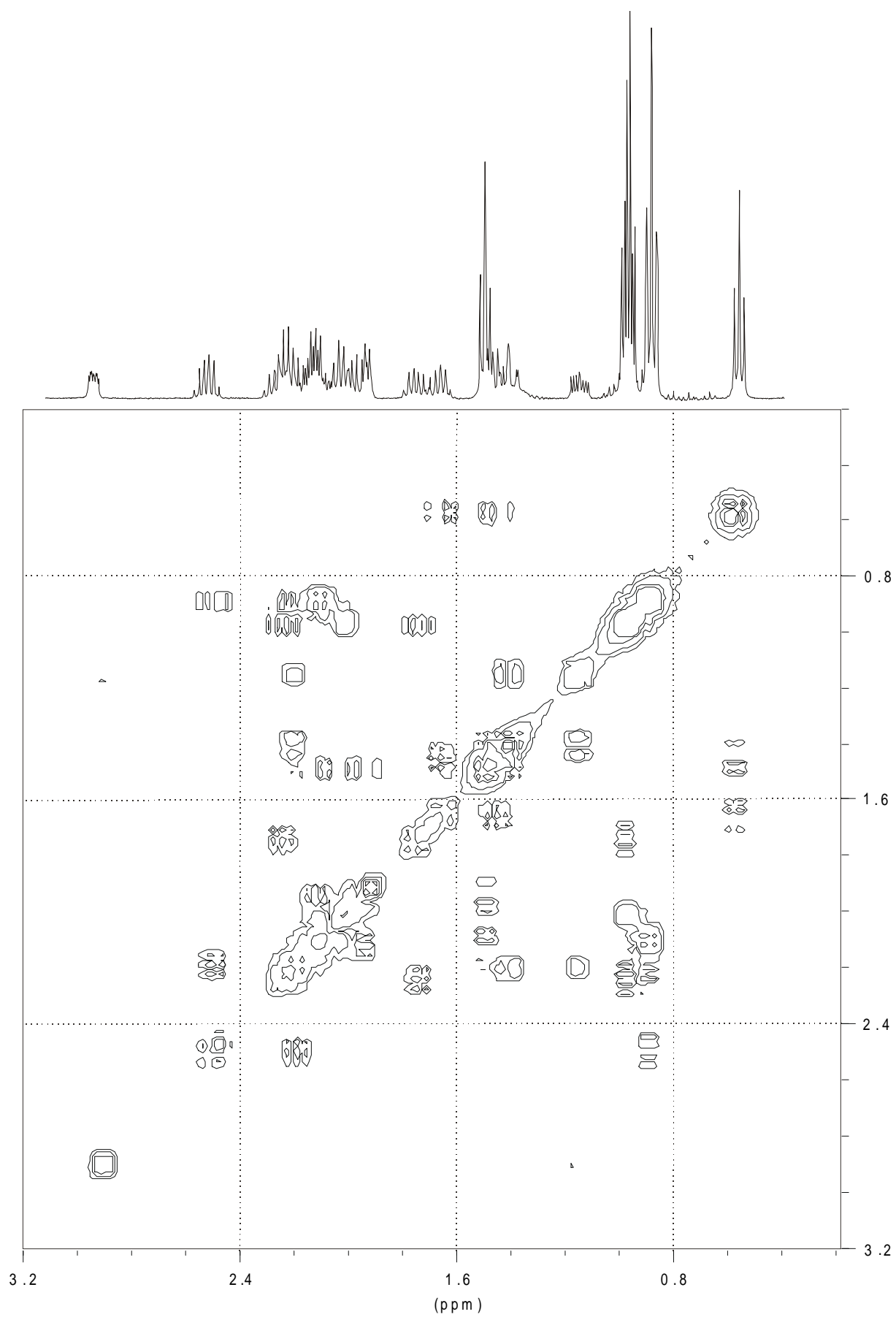


Abb. 3.2.13: Ausschnitt 400 MHz H,H-COSY-90-Spektrum von Komplex **9** in C_6D_6 , 298 K

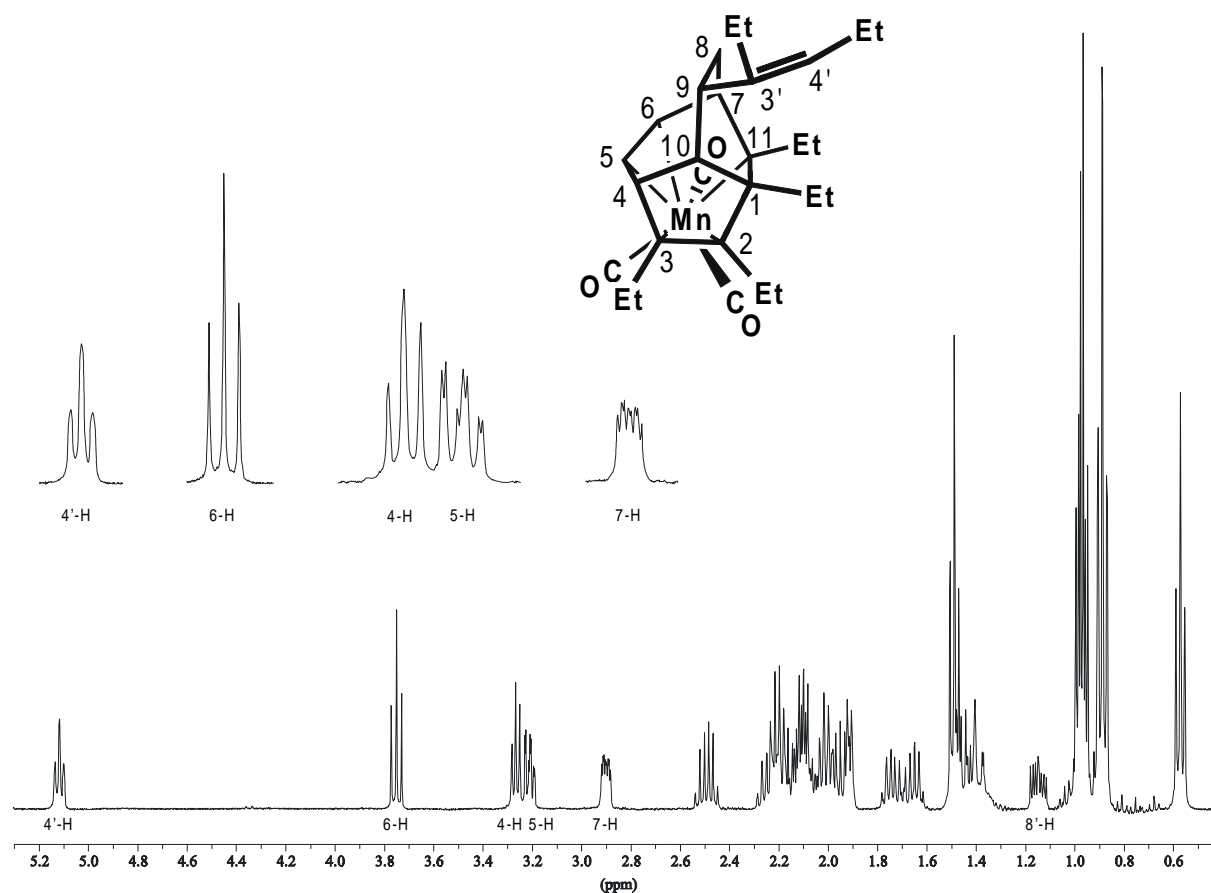


Abb. 3.2.14: 400 MHz ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **9** in C₆D₆, 298 K

3.2.8 Tricarbonyl{ η^5 -6-(1',2'-diphenyl-vinyl)cyclohepta-2,4-dien-1-yl}mangan (**10**)

Bei der photochemischen Reaktion von Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (**1**) mit Diphenylacetylen (**c**) erhält man nach HPL-chromatographischer Aufarbeitung als erstes Produkt Komplex **10**. Das ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **10** zeigt außer den im aromatischen Bereich liegenden Signalen der Phenylprotonen neun deutlich separierte Signalgruppen der relativen Intensitäten von eins. Aus den beobachteten Signalen läßt sich auf eine Verknüpfung einer Diphenylacetylen-Einheit an den Cycloheptadienyl-Liganden schließen. Die genaue Zuordnung der im aromatischen Bereich auftretenden Absorptionssignale der beiden Phenylringe, $\delta = 7.14 - 6.89$ ppm läßt sich aufgrund von Überlagerungen der Signale nicht bestimmen. Das zu tiefem Feld verschobene Singulett $\delta = 6.56$ ppm wird dem Proton 2'-H an der freien Doppelbindung zugeordnet, welche nach Verknüpfung der Tolan-Einheit an den Cycloheptadienylring durch anschließenden 1,8-H-Shift entstanden ist. Die restlichen 8 Protonen bilden ein zusammenhängendes Spin-System,

dessen Signale zwischen $\delta = 4.96 - 1.71$ ppm zu finden sind und mit der Grundstruktur des η^5 -koordinierten Cycloheptadienylliganden in Einklang gebracht werden können. Ausgehend von 6-H, $\delta = 1.71$ ppm, können die Signale bei $\delta = 2.17$ ppm ($J = 15.7, 5.8, 3.5$ Hz) und 2.89 ppm ($J = 15.7, 10.2, 3.5$ Hz) den aliphatischen Protonen 7'- und 7-H zugeordnet werden. Werden an den letztgenannten Protonen homonukleare Einstrahlungsexperimente durchgeführt, so zeigen die Ergebnisse, daß das Signal bei $\delta = 3.43$ ppm 1-H zugewiesen werden muß. In direkter Nachbarschaft dazu befindet sich das als Doppeldublett erscheinende Signal des Methinprotons 2-H, $\delta = 4.17$ ppm. Zu tiefen Feld verschoben, $\delta = 4.96$ ($J = 6.7, 5.5, 1.8$ Hz) ppm, absorbiert das zum Doppeldoppeldublett aufgespaltene sp^2 -hybridisierte Methinproton 3-H. Das Doppeldublett und das d^3 -Signal bei $\delta = 4.77$ und 3.65 ppm werden den beiden verbleibenden Protonen 4-H und 5-H zugewiesen. Aus den durch die ¹H-NMR-Spektren gewonnenen Daten kann somit zweifelsfrei auf ein Tricarbonyl{ η^5 -6-(1',2'-diphenylvinyl)cyclohepta-2,4-dien-1-yl}mangan (**10**) geschlossen werden.

Tab. 3.2.8: ¹H-NMR-Daten von Komplex **10**

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -H	7.14 – 6.89	m	5-H	3.65	d^3
2'-H	6.56	s	1-H	3.43	dt
3-H	4.96	d^3	7-H	2.89	d^3
4-H	4.77	dd	7'-H	2.17	m
2-H	4.17	dd	6-H	1.71	m

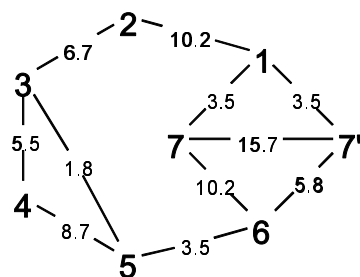


Abb. 3.2.15: Spin-System von Komplex **10**

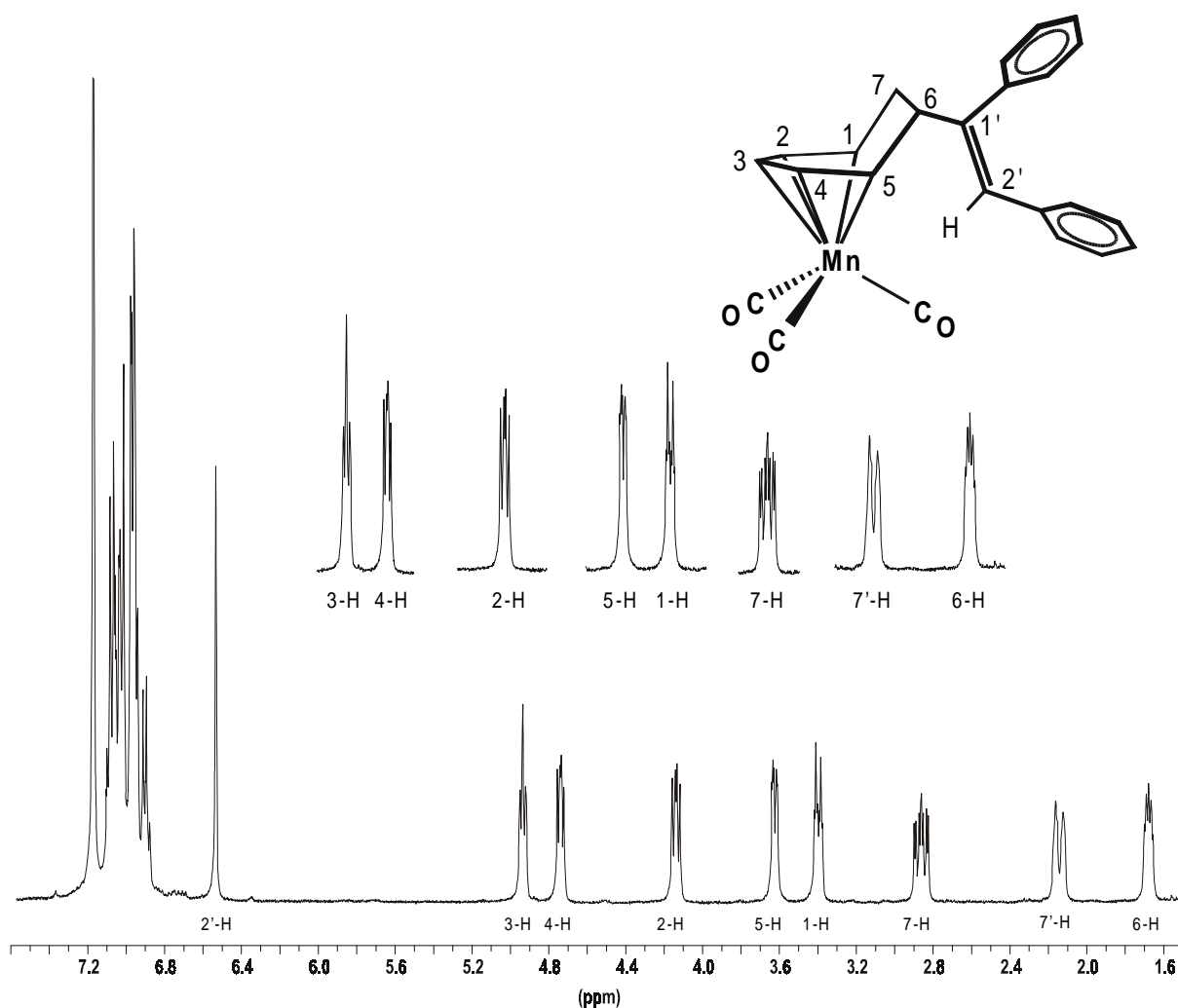


Abb. 3.2.16: 400 MHz ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **10** in C₆D₆, 298 K

3.2.9 Tricarbonyl(η^{3:2}-6,7-diphenyl-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan (**11**)

Als zweites Produkt der photochemischen Umsetzung von **1** mit Tolan (**c**) erhält man das 1:1-Addukt Tricarbonyl(η^{3:2}-6,7-diphenyl-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan (**11**).

Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **11** zeigt nur den halben Satz an Signalen. Dies deutet auf eine formale [5+2]-Cycloaddition des Alkins **c** an den organischen Liganden. Der neu generierte Ligand besitzt eine Spiegelebene, die durch das zentrale Kohlenstoff des Enylsystems sowie der Mitte der koordinierten Doppelbindung verläuft.

Die Protonensignale der Phenylsubstituenten liegen im erwarteten Bereich von δ = 7.17 – 7.26 ppm für die *ortho*-Protonen, sowie zwischen δ = 6.89 – 6.98 ppm für die *para*- und *meta*-Phenylprotonen. Für das koordinierte Enyl-System identifiziert man für die Protonen 2-H und 4-H bei 3.68 ppm ein Doppeldublett mit der relativen Intensität 2, für 3-H ein

Triplet bei $\delta = 3.84$ ppm. Die Brückenkopfprotonen des Bicyclus 1- und 5-H absorbieren als verbreitertes Dublett bei $\delta = 3.08$ ppm. Die vier aliphatischen Protonen 8-H/ 9-H sowie 8'-H, 9'-H der Brücke bilden ein AA'BB'-System und treten als Multipletts bei $\delta = 1.57$ bzw. 1.01 ppm in Resonanz. Die Ergebnisse dieser ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen belegen die oben angeführte Vermutungen und zeigen, daß der neu entstandene Komplex C_s-Symmetrie besitzt.

Tab. 3.2.9: ¹H-NMR-Daten von Komplex **11**

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform
<i>o</i> -H	7.26 – 7.17	m
<i>m</i> -H, <i>p</i> -H	6.98 – 6.89	m
3-H	3.84	dd
2-H, 4-H	3.68	dd
1-H, 5-H	3.08	d (br)
8-H, 9-H	1.57	m
8'-H, 9'-H	1.01	m

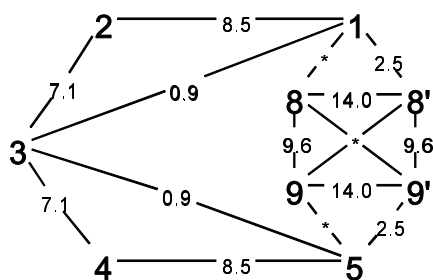


Abb. 3.2.17: Kopplungsdiagramm von **11**

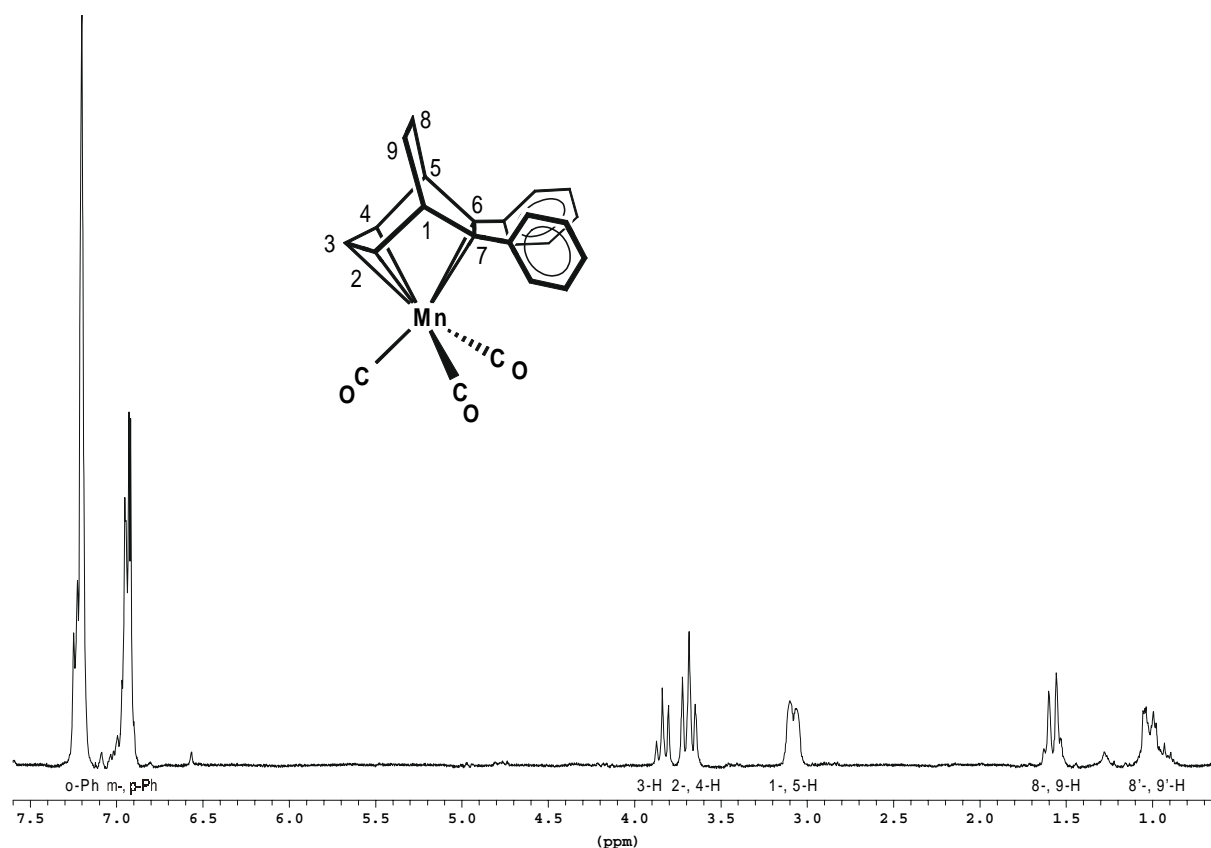


Abb. 3.2.18: 200 MHz ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **11** in C₆D₆, 298 K

3.2.10 6-Phenyl-7-trimethylsilyl-4-(1'-phenyl-2'-trimethylsilyl-vinyl)bicyclo[3.2.2]-nona-2,6-dien (**12**)

Arbeitet man die aus der photochemischen Umsetzung von **1** mit 1-Phenyl-2-trimethylsilylacetylen (**d**) erhaltene Reaktionslösung HPL-chromatographisch auf, so isoliert man als zweite Fraktion 6-Phenyl-7-trimethylsilyl-4-(1'-phenyl-2'-trimethylsilyl-vinyl)-bicyclo[3.2.2]nona-2,6-dien (**12**) als Nebenprodukt. Die Charakterisierung der Verbindung gelingt unter Zuhilfenahme von selektiven Entkopplungsexperimenten sowie anhand eines zweidimensionalen homonuklearen (¹H, ¹H)-korrelierten NMR-Spektrums (COSY-45).

Betrachtet man das IR-Spektrum von **12**, so findet man keine $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden in dem für Carbonyl-Mangan-Verbindungen typischen Bereich. Dies weist darauf hin, daß es sich nicht um einen Komplex, sondern um eine Mangan-freie Verbindungen handelt.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt im aromatischen Bereich für die Phenylprotonen ein breites Multipllett, welches die exakte Zuordnung zu den einzelnen Protonen nicht zuläßt. Ebenso hinderlich ist die Überlagerung durch das Lösungsmittelsignal. Einen entscheidenden Hinweis

auf die zweifache Addition des Alkins **d** an den Cycloheptadienylliganden liefern die Signale zweier Trimethylsilyl-Substituenten bei $\delta = 0.04$ (2-Si(CH₃)₃) und -0.05 (11-Si(CH₃)₃) ppm. Weiterhin erkennt man neun deutlich voneinander getrennte Signale, wobei das zur Absättigung des organischen Liganden benötigte zehnte Proton tieffeldverschoben als Dublett bei $\delta = 7.45$ ppm ($J = 0.6$ Hz) erscheint. Das zu tiefen Feld verschobene Doppeldoppeldublett, $\delta = 6.33$ ppm, ist über Kopplungen von $^3J = 11.2$ und 8.5 Hz mit dem ebenfalls im olefinischen Bereich befindlichen Doppeldublett, $\delta = 5.55$ ppm, sowie dem zum Doppeldoppeldublett aufgespaltenen Signal des Brückenkopfprotons 1-H, $\delta = 3.06$ ppm, verbunden. 4-H ergibt bei $\delta = 3.52$ ppm ein Signal mit quartettartiger Struktur. Die Verbreiterung der Linien läßt sich auf Fernkopplungen von 2.2 Hz zurückführen. Die im aliphatischen Bereich des Spektrums als Multipletts auftretenden vier Signalgruppen $\delta = 2.32$, 2.16 , 2.11 und 1.80 ppm werden den Wasserstoffen 8-, 9-, 9'- und 8'-H der Ethylenspanne zugewiesen.

Tab. 3.2.10: ¹H-NMR-Daten von Verbindung **12**

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform
2'-H	7.45	s	8-H	2.32	m
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -H	7.08 – 7.22	m	9-H	2.16	m
6-H	6.33	d ³	9'-H	2.11	m
5-H	5.55	d ³	8'-H	1.80	m
4-H	3.52	q	2-Si(CH ₃) ₃	0.04	s
10-H	3.15	m	11-Si(CH ₃) ₃	-0.05	s
7-H	3.06	d ³			

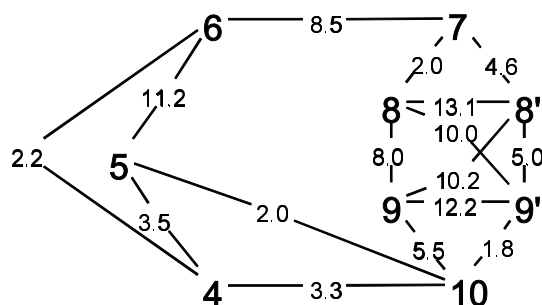


Abb. 3.2.19: Kopplungskonstantendiagramm der Verbindung **12**

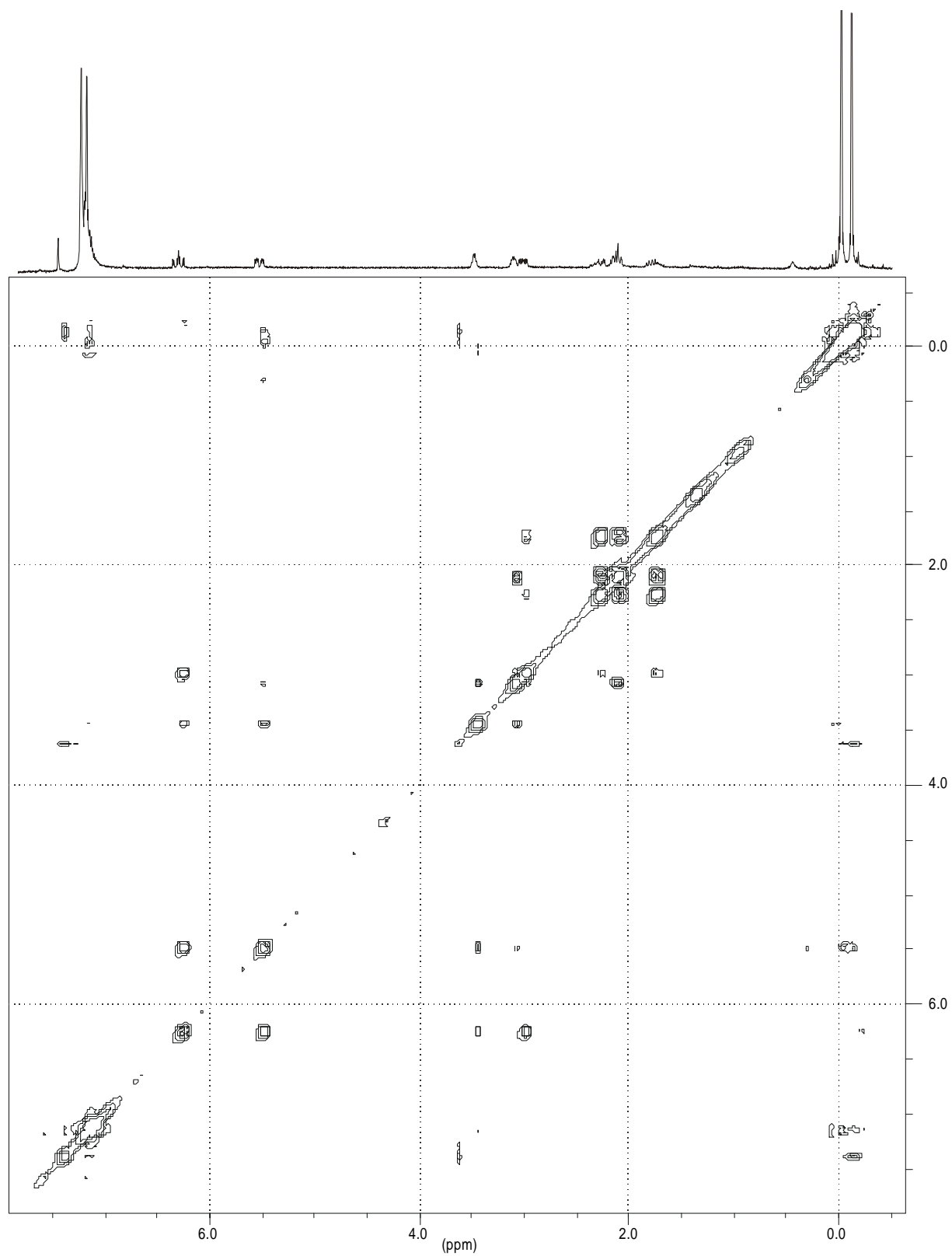


Abb. 3.2.20: 400 MHz H,H-COSY-45-Spektrum der Verbindung **12**

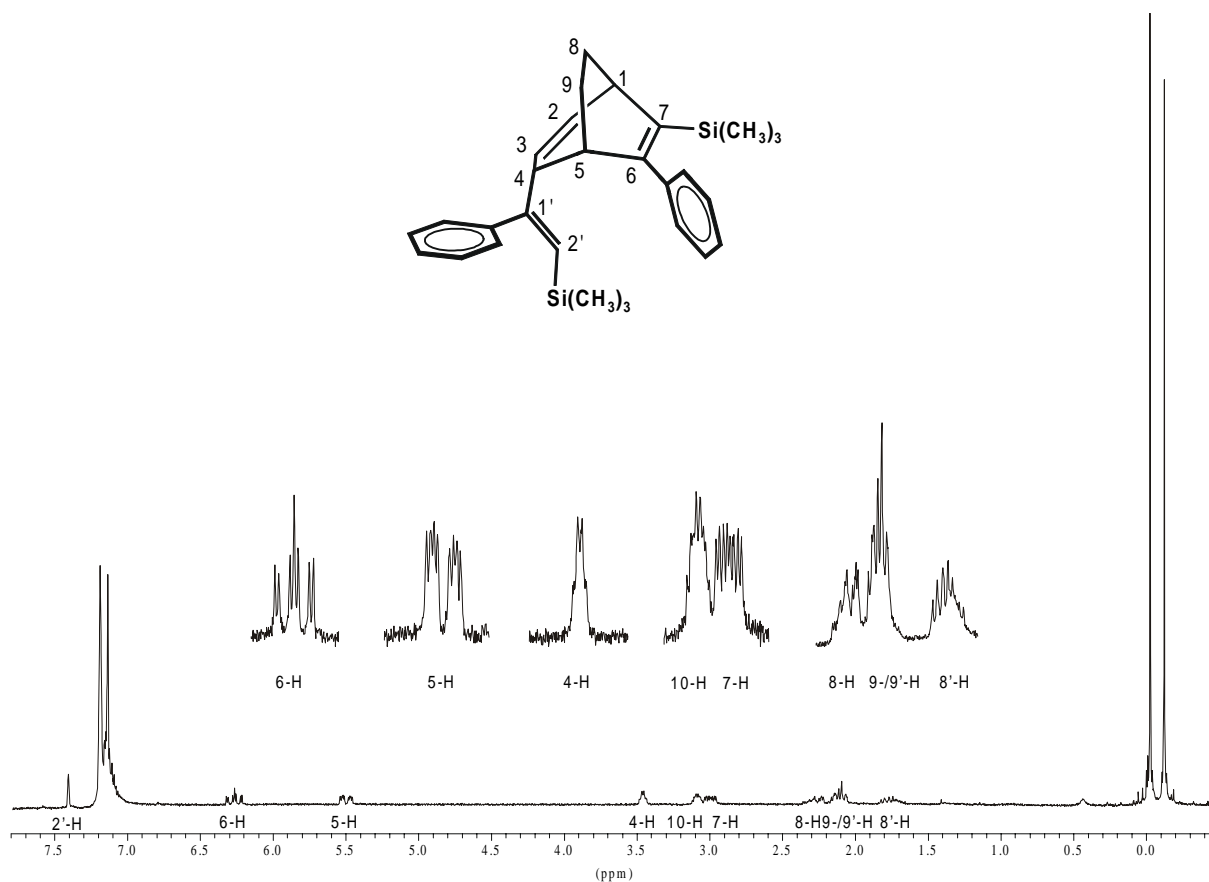


Abb. 3.2.21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **12** in C_6D_6 , 298 K

3.2.11 Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6-trimethylsilyl-7-phenyl-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)-mangan (**13**)

Als weiteres Produkt der Umsetzung von **1** mit 1-Phenyl-2-trimethylsilylacetylen (**d**) erhält man das durch eine formale [5+2]-Cycloaddition entstandene Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6-trimethylsilyl-7-phenyl-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan (**13**). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **13** zeigt außer den Signalen der fünf Phenylprotonen im aromatische Bereich neun weitere Signale mit den relativen Intensitäten von 1:1:1:1:1:2:1:1:9. Das Auftreten nur eines scharfen Singulets im Hochfeldbereich belegt, daß sich ein 1:1-Addukt zwischen der Ausgangsverbindung **1** und dem Alkin **d** gebildet hat. Die restlichen Protonen bilden ein cyclisches 9-Spin-System. Das Doppeldublett bei $\delta = 3.59$ ppm kann dem Proton 3-H der koordinierten Enyl-Einheit zugeordnet werden. Anhand der Spin-Spin-Wechselwirkung mit 3-H lassen sich die d^3 -Signale bei $\delta = 3.44$ und 3.20 ppm den Protonen 5-H und 4-H zuordnen. Das durch Fernkopplungen von etwa 1 Hz zu 3-H verbreiterte

Doppeldublett bei $\delta = 2.90$ ppm kann mit Hilfe von homonuklearen Entkopplungsexperimenten als das Brückenkopfproton 1-H identifiziert werden. Kopplungen von 5.3 Hz zu dem aliphatischen, als Multipllett in Resonanz tretenden Protonen 8-H der Ethylenspange belegen diesen Befund. Das bei $\delta = 2.71$ ppm als breites Doppeldublett auftretende Signal, wird 5-H zugewiesen. Die vier Protonen 9'-/8'-H, 8- und 9-H absorbieren Hochfeld-verschoben im typischen Aliphatenbereich. Geminale Kopplungen von 12.4 Hz für 8- und 8'-H sowie 13.1 Hz für 9- und 9'-H können ermittelt werden.

Tab. 3.2.11: ¹H-NMR-Daten von Komplex **13**

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform
<i>o</i> -H	7.35	d	1-H	2.90	dd
<i>m</i> -H	7.31	m	5-H	2.71	dd
<i>p</i> -H	7.05	m	9'/8'-H	1.50	m
3-H	3.59	dd	8-H	1.19	m
2-H	3.44	d ³	9-H	0.90	m
4-H	3.20	d ³	6-Si(CH ₃) ₃	0.10	s

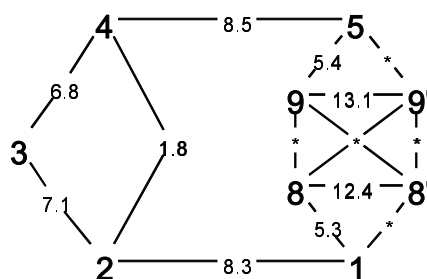


Abb. 3.2.22: Kopplungskonstantendiagramm der Verbindung **13**

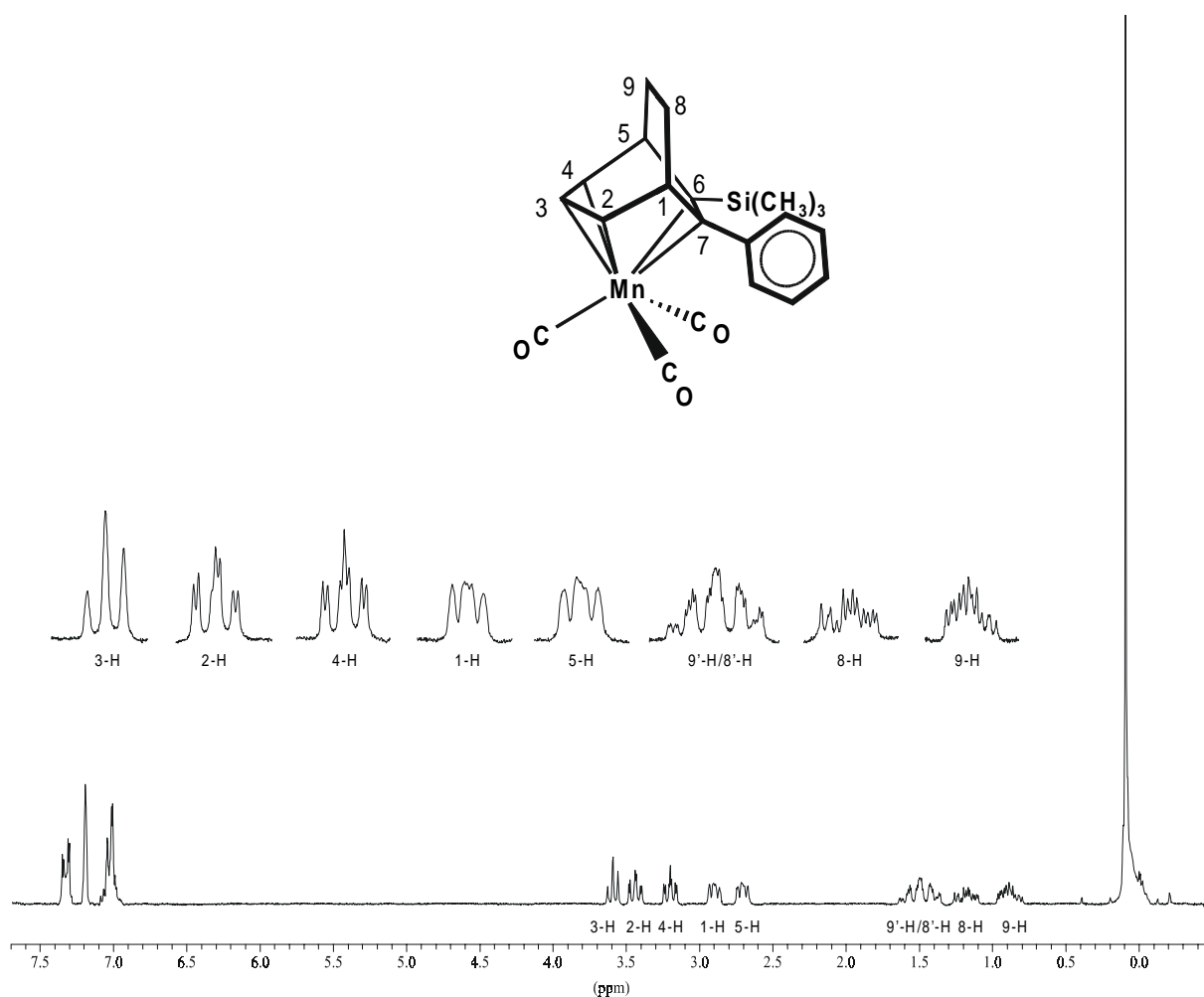


Abb. 3.2.23: 200 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **13** in C_6D_6 , 298 K

3.2.12 Tricarbonyl $\{\eta^{2:2:1}$ -6-phenyl-7-trimethylsilyl-4-(1'-phenyl-2'-trimethylsilyl-vinylen-carbonyl)bicyclo[3.2.2]nona-2,6-dien}mangan (**14**)

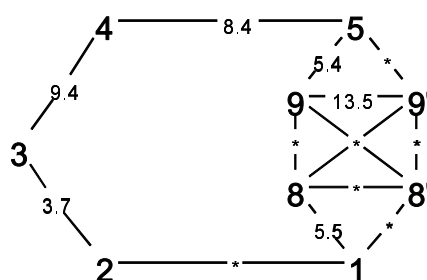
Ein auf den ersten Blick auffälliges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liefert das dritte Produkt der photochemischen Umsetzung von **1** mit **d**. Alle Signale des Spektrums besitzen offenbar als Folge geringer paramagnetischer Verunreinigungen verbreiterte Linien, so daß Feinaufspaltungen kaum zu identifizieren sind. Zwei Singulets neunfacher Intensität bei $\delta = -0.02$ und 0.11 ppm, die Trimethylsilyl-Einheiten zugeschrieben werden sowie die übrigen Signale im Spektrum, sprechen für ein 1:2-Addukt, welches durch eine formale [5+2]-Cycloaddition mit einer anschließenden zweiten CC-Verknüpfung in 4-Position des bicyclischen Liganden entstanden ist. Die zehn Protonen der Phenylsubstituenten ergeben im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Bereich von $\delta = 6.98$ bis 7.35 ppm typische Signale. Eine genauere Analyse gelingt aufgrund der Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal nicht. Das bei $\delta =$

4.75 ppm zum Dublett aufgespaltene Signal kann durch homonukleare Entkopplungsexperimente dem olefinischen Proton 3-H des organischen Liganden zugewiesen werden. Durch eine Kopplung von $J = 9.4$ Hz steht dieses mit dem Brückenkopfproton 4-H, $\delta = 3.97$ ppm, in Spin-Spin-Wechselwirkung. Als weiteres Nachbaratom zu 3-H kann 2-H, $\delta = 3.90$ ppm, identifiziert werden, welches ein Doppeldublett liefern sollte, jedoch keinerlei Feinstruktur erkennen läßt. Dieses steht weiterhin in Spin-Spin-Wechselwirkung mit dem aliphatischen Proton 1-H, das ebenfalls durch ein breites "Singulett" bei $\delta = 3.12$ ppm repräsentiert wird. Die vier Methylen-Protonen ergeben drei Signale bei $\delta = 1.65$ (m), 1.35 (d^3) und 1.05 (d^3) ppm. Dabei zeigen selektive Einstrahlungsexperimente, daß die Protonen 8- und 8'-H annähernd gleiche chemische Verschiebungen besitzen und somit das Signal zweifacher Intensität ihnen zuzuweisen ist. Eine geminale Kopplung von 13.5 Hz wird zwischen den Protonen 9- und 9'-H gefunden sowie weitere 3J -Kopplungen von etwa 5 Hz zu dem Proton 5-H am Brückenkopf. Diese schließen das cyclische Spin-System und lassen die Grundstruktur des ehemaligen Siebenrings erkennen.

Da es aus sterischen Gründen zu keiner weiteren CC-Verknüpfung zwischen dem bereits addierten und dem in 4-Position befindlichen Vinylen in einer formalen *homo*[5+2]-Cycloaddition kommt, muß die Absättigung des Mangans durch eine CO-Insertion zwischen dem letztgenannten Rest und dem Zentralatom erfolgen.

Tab. 3.2.12: ¹H-NMR-Daten von Komplex **14**

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform
3-H	4.75	d	8-/8'-H	1.65	m
4-H	3.97	dd	9-H	1.35	
2-H	3.90	dd	9'-H	1.05	
5-H	3.48	dd	7-Si(CH ₃) ₃	0.11	s
1-H	3.12	„s“	2'-Si(CH ₃) ₃	-0.02	s



*) eine exakte Zuordnung der gefundenen Kopplungen ist nicht möglich

Abb. 3.2.24: Kopplungsdiagramm von **14**

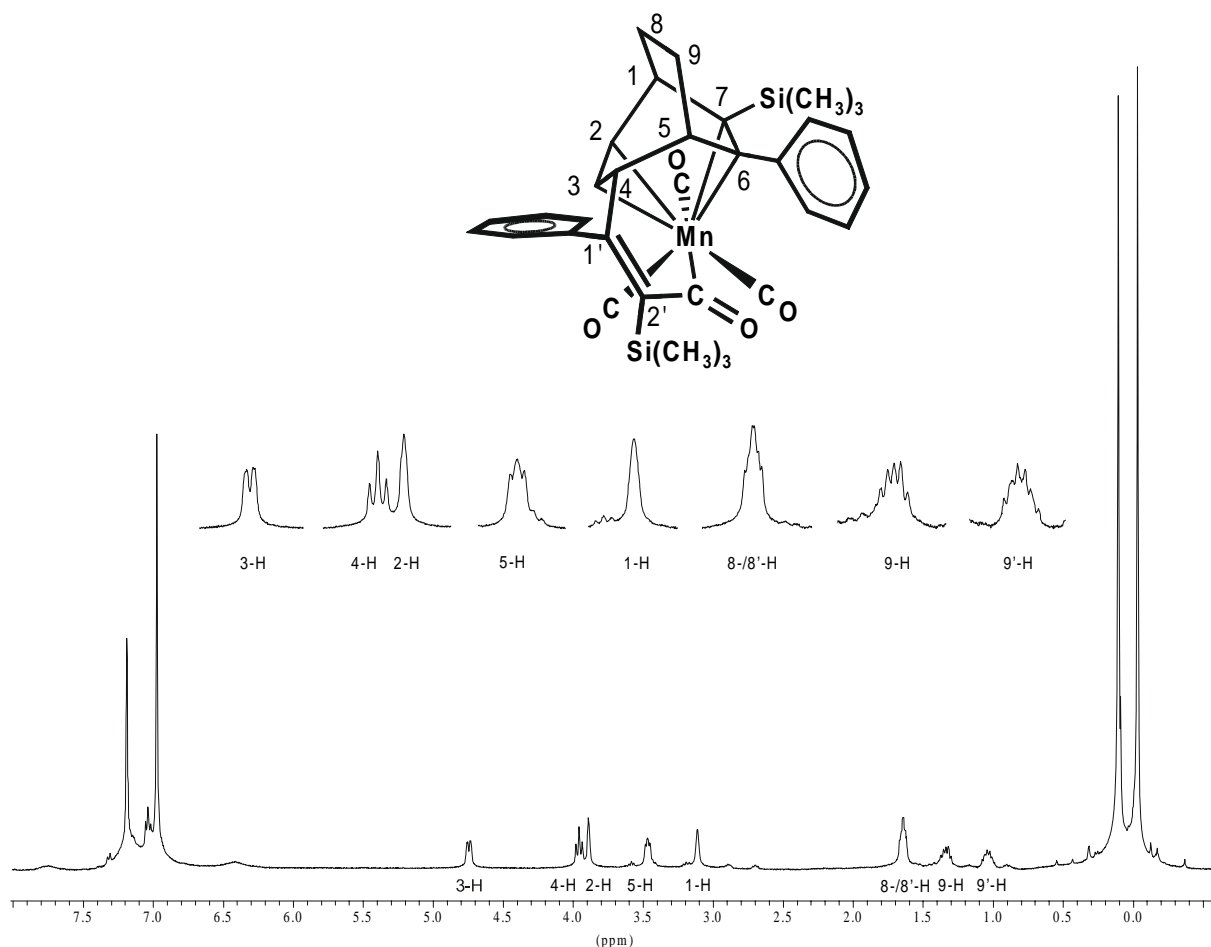


Abb. 3.2.25: 200 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **14** in C_6D_6 , 298 K

3.2.13 Tricarbonyl{ η^5 -6-(2'-phenyl-vinyl)-2,4-cycloheptadien-1-yl}mangan (**15**)

Bei der HPL-chromatographischen Aufarbeitung der Reaktionslösung der Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_3]$ (**1**) mit 1-Phenylacetylen (**e**) eluiert man als erste Fraktion Verbindung **15**. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt außer den Signalen der Phenylprotonen im Bereich von $\delta = 7.16 - 7.26$ ppm, zehn deutlich voneinander getrennte Signale mit den relativen Intensitäten von eins. Besonders auffällig dabei erscheint die zu tiefen Feld verschobene Signalgruppe bei $\delta = 6.06$ ppm. Sie gibt den AB-Teil eines ABX-System wieder, das aus den Protonen 2'-H und 1'-H der freien Doppelbindung sowie dem aliphatischen Proton 6-H des Cycloheptadienyl-Liganden gebildet wird. Dies belegt gleichzeitig die CC-Bindungsknüpfung zwischen dem Cycloheptadienylliganden und dem Acetylen **e**, mit anschließendem 1,8-H-Shift. Die vicinale 3J -Kopplungskonstante zwischen 1'-H und 2'-H beträgt 15.7 Hz, die zwischen 1'-H und dem aliphatischen Proton 7.7 Hz. Eine Kopplung zwischen 2'-H und 6-H

ist erwartungsgemäß für diesen Teil des ABX-Systems nicht zu finden ^[96]. Ausgehend von dem bei höchstem Feld als Multiplett in Resonanz tretenden Signal 6-H, $\delta = 1.61$ ppm, können durch Homo-Entkopplungsexperimente die zum Multiplett und Doppeldoppeldublett aufgespaltenen Signale bei $\delta = 2.00$ und 2.53 ppm den aliphatischen Wasserstoffen 7-H und 7'-H zugewiesen werden. Ebenso ist eine ³J-Kopplung von 2.8 Hz zwischen 6-H und dem als Doppeldoppeldublett auftretenden Proton 5-H zu finden. 1-H erzeugt schließlich ein dublettiertes Triplettsignal bei $\delta = 3.37$ ppm, welches durch weitere, nicht aufgelöste Fernkopplungen leicht verbreitert ist. Die verbleibenden Methinprotonen 2-H, 4-H und 3-H treten bei $\delta = 4.23$, 4.69 und 5.00 ppm als Doppeldoublets und d³-Signal in Resonanz und bilden mit den beschriebenen Protonen ein zusammenhängendes Spin-System.

Tab. 3.2.13: ¹H-NMR-Daten von Komplex **15**

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform
o-H	7.26	d
m-, p-H	7.24 – 7.16	m
2'-H	6.06	ABX-Sys.
1'-H	6.05	ABX-Sys.
3-H	5.00	d ³
4-H	4.69	dd
2-H	4.23	dd
1-H	3.37	dt
5-H	3.18	d ³
7'-H	2.53	d ³
7-H	2.00	m
6-H	1.61	m

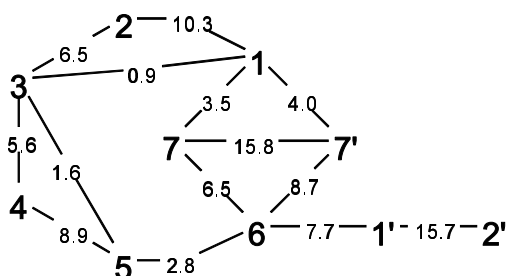


Abb. 3.2.26: Kopplungskonstantendiagramm von **15**.

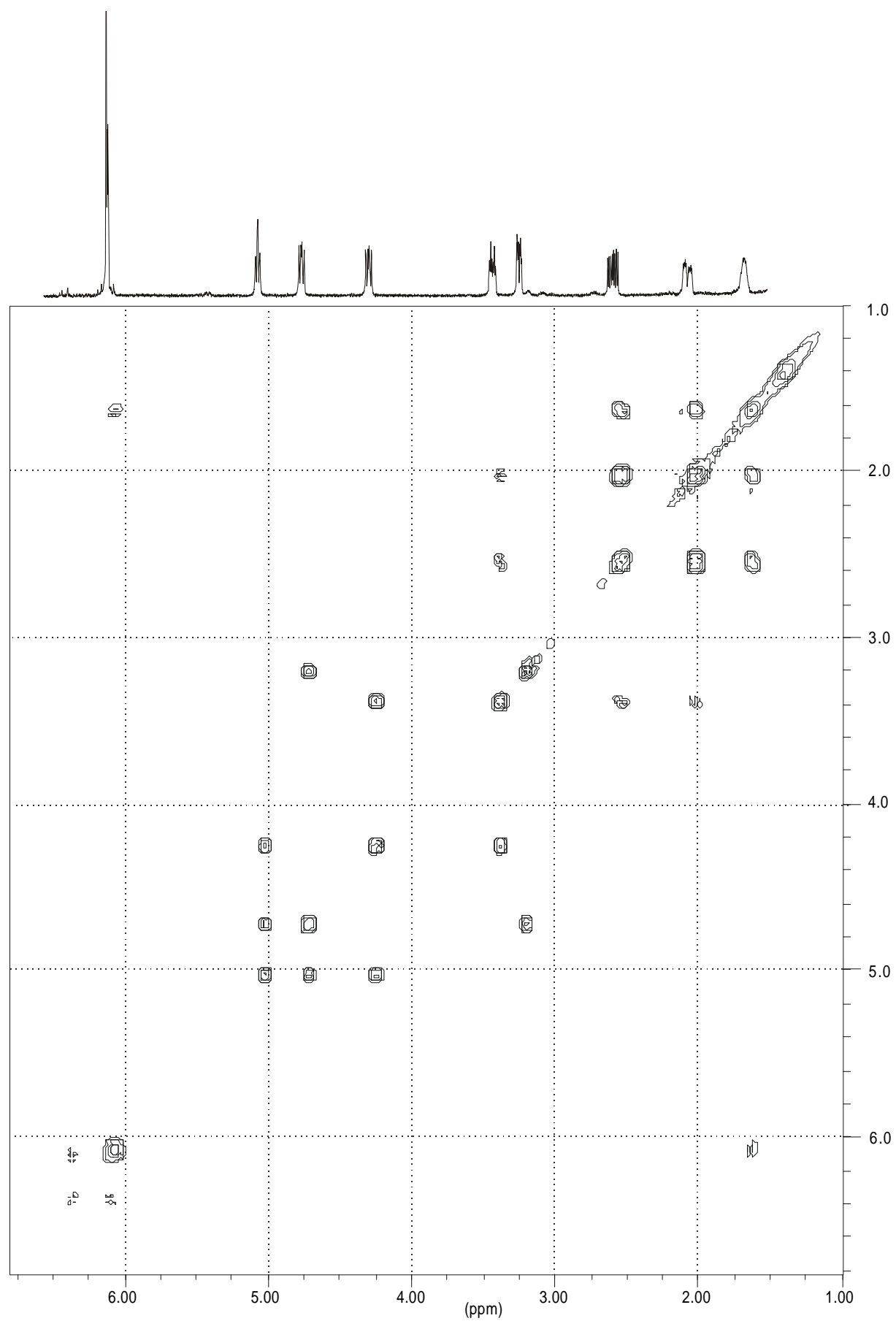


Abb. 3.2.27: Ausschnitt 400 MHz H,H-COSY-45-Spektrum von Komplex **15** in C_6D_6 , 298 K

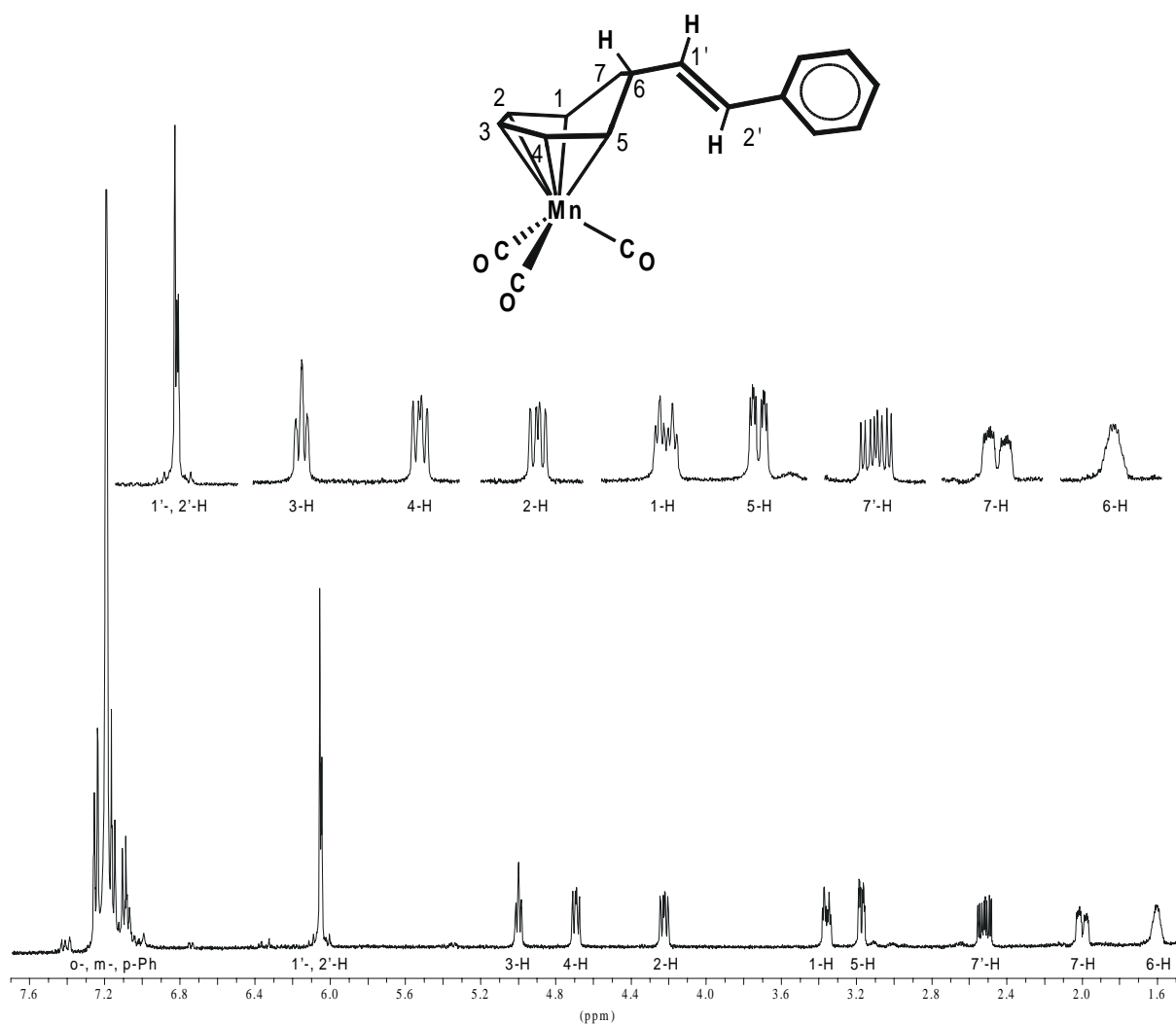


Abb. 3.2.28: 400 MHz ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **15** in C₆D₆, 298 K

3.2.14 Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -2,11-diphenyl-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]^{undeca-2,5-dien-11-yl})-mangan (**16**)

Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **16** weist dreizehn Signale für 21 Protonen mit den relativen Intensitäten von 2:2:5:1:1:1:1:1:1:1:2:2 auf. Sowohl Anzahl und Intensitäten der Signale als auch die aus der Signalverteilung zu folgernde Asymmetrie der untersuchten Verbindung weisen darauf hin, daß zwei Einheiten Phenylacetylen (**e**) an **1** addiert worden sind.

Durch die unterschiedliche Nähe zum Mangan-Zentralatom sind die beiden Phenylreste nicht chemisch äquivalent. Die Signale des dem Metallzentrum zugeneigten aromatischen Ringes sind zu tieferem Feld verschoben. Auf die Protonen dieses Substituenten entfallen das Dublett bei $\delta = 7.76$ ppm (*ortho*-4', 4''-H), das Multiplett bei $\delta = 7.42 - 7.27$ ppm (*meta*-5', 5''-H) und

das Doppeldublett bei $\delta = 7.06$ ppm (*para*-6'-H). Die Protonen des zweiten Phenylsubstituenten, 13-H, 13'-H, 14-H, 14'-H und 15-H, treten als Multiplett zwischen $\delta = 7.34 - 7.12$ ppm in Resonanz.

Die Signale bei $\delta = 4.35$ ($J = 8.1, 8.1$ Hz) und 4.12 ($J = 8.1, 5.9$ Hz) ppm sind für sp^2 -Methinprotonen typisch und können 6- und 5-H zugeordnet werden. Letzteres über eine Kopplung von 5.9 Hz zu dem Doppeltriplett des Protons 4-H bei $\delta = 4.14$ ppm. Die beiden Brückenkopfprotonen 7-H und 10-H können durch die Zahl ihrer benachbarten Protonen und des somit zu beobachtenden unterschiedlichen Signalmusters voneinander unterschieden werden. So tritt 7-H als Doppeltriplett bei $\delta = 3.19$ ppm ($J = 8.1, 3.3, 3.3$ Hz) und 10-H als Quartett bei $\delta = 2.64$ ppm in Resonanz. Diese Wasserstoffkerne stehen in Spin-Spin-Wechselwirkung mit den bereits erwähnten Protonen 4-H und 6-H, welches ihre Zuordnung einwandfrei belegt. Die beiden Multipletts zwischen $\delta = 1.43 - 1.25$ ppm sowie $\delta = 1.87 - 1.65$ ppm werden den 9- und 8-ständigen Methylenprotonen zugeordnet. Diese Signale bilden mit den bisherigen Resonanzen durch Spin-Spin-Wechselwirkung ein cyclisches Spinsystem. Die dritte von 10-H ausgehende Kopplung von $J = 5.9$ Hz zeigt die Wechselwirkung mit dem Dublett bei $\delta = 4.26$ ppm, welches dem Methinproton 1-H entspricht. Auf das letzte Proton 3-H des organischen Liganden entfällt somit das zum Dublett aufgespaltene Signal bei $\delta = 4.47$ ppm.

Tab. 3.2.14: ¹H-NMR-Daten von Komplex **16**

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform
<i>o</i> -H	7.76	d
<i>m</i> -H	7.42–7.27	m
<i>p</i> -H	7.06	dd
3-H	4.47	d
6-H	4.35	dd
1-H	4.26	d
4-H	4.14	dt
5-H	4.12	dd
7-H	3.19	dt
10-H	2.64	q
8-, 8'-H	1.75	m
9-, 9'-H	1.34	m

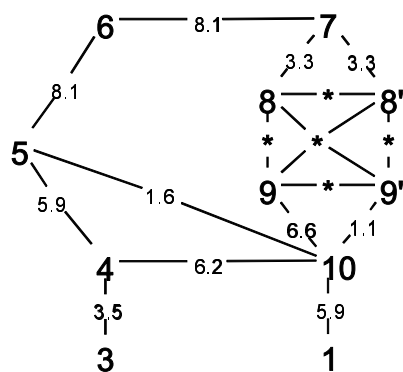


Abb. 3.2.29: Kopplungsdiagramm der Verbindung **16**

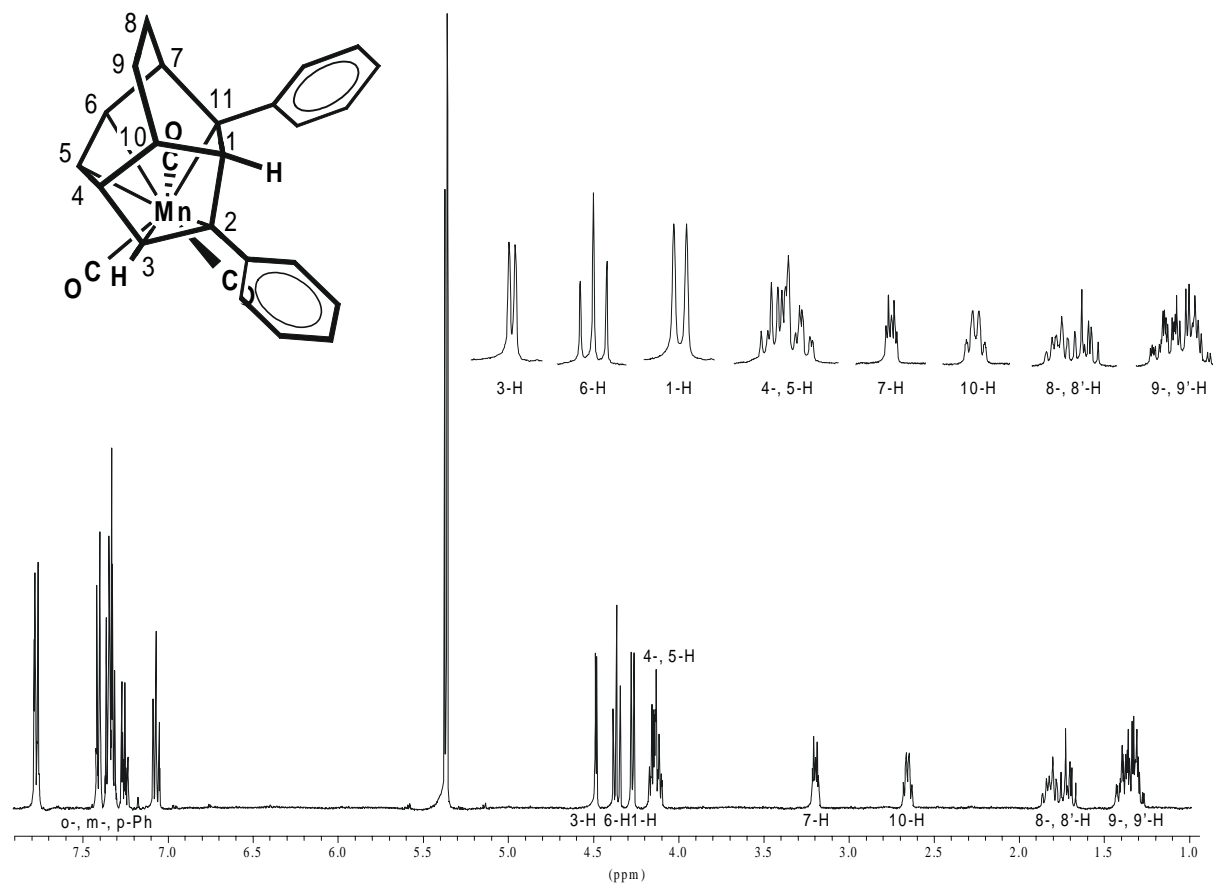


Abb. 3.2.30: 400 MHz ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **16** in CD₂Cl₂, 298 K

3.2.15 Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -2,11-bis(trimethylsilyl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl}mangan (17)

Das einzige aus der photochemischen Umsetzung von **1** mit Trimethylsilylacetylen (**f**) isolierte Produkt ist Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -2,11-bis(trimethylsilyl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl}mangan (**17**). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt elf sehr gut voneinander separierte Signale mit den relativen Intensitäten von 1:1:1:1:1:1:2:2:9:9. Die beiden Singulets bei $\delta = 0.39$ und 0.20 ppm sind aufgrund ihrer chemischen Verschiebung und dem Integrationsverhältnis von neun den beiden Trimethylsilyl-Substituenten in 2- und 11-Position zuzuordnen. Ausgehend von den beiden breiten Multipletts bei $\delta = 0.88 - 1.02$ bzw. $1.17 - 1.35$ ppm, die den aliphatischen Protonen 8-/8'-H und 9-/9'-H zuzuordnen sind, erhält man ein geschlossenes 11-Spin-System. Hieran schließen sich die beiden Brückenprotonen 10-H und 7-H an, die bei $\delta = 1.88$ und 2.23 ppm als Quartett bzw. dublettiertes Triplet in Resonanz treten und somit auch eindeutig identifiziert werden können. Durch selektive Einstrahlungsexperimente kann das zum Dublett aufgespaltene Signal $\delta = 2.92$ ppm mit einer ³J-Kopplungskonstanten von 5.6 Hz dem zum 10-H benachbarten Proton 1-H zugewiesen werden. 3-H tritt bei $\delta = 3.12$ ppm als Dublett in Resonanz. Eine vicinale Kopplung von 3.8 Hz zu 4-H belegt somit nochmals die Addition einer zweiten Trimethylsilylacetylen-Einheit an den organischen Liganden. Das Methinproton 4-H am *sp*³-hybridisierten Kohlenstoff tritt in Form eines dublettierten Triplets bei $\delta = 3.25$ ppm in Resonanz. Die an den koordinierten Kohlenstoffen befindlichen Protonen 5-H und 6-H treten in Form von Doppeldubletts bei $\delta = 2.97$ und 3.74 ppm auf.

Tab. 3.2.15: ¹H-NMR-Daten von Komplex **17**

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform
6-H	3.74	dd	9-H	1.31	m
4-H	3.25	dt	9'-H	1.22	m
3-H	3.12	d	8-H	0.98	m
5-H	2.97	dd	8'-H	0.95	m
1-H	2.91	d	2-Si(CH ₃) ₃	0.39	s
7-H	2.23	dt	11-Si(CH ₃) ₃	0.20	s
10-H	1.88	q			

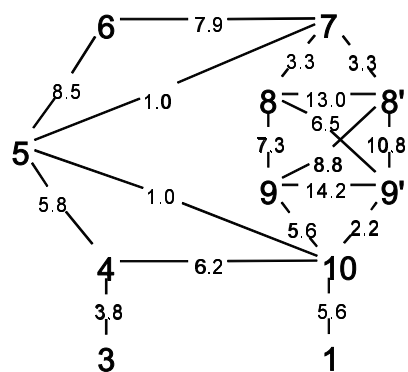


Abb. 3.2.31: Kopplungskonstantendiagramm von **17**

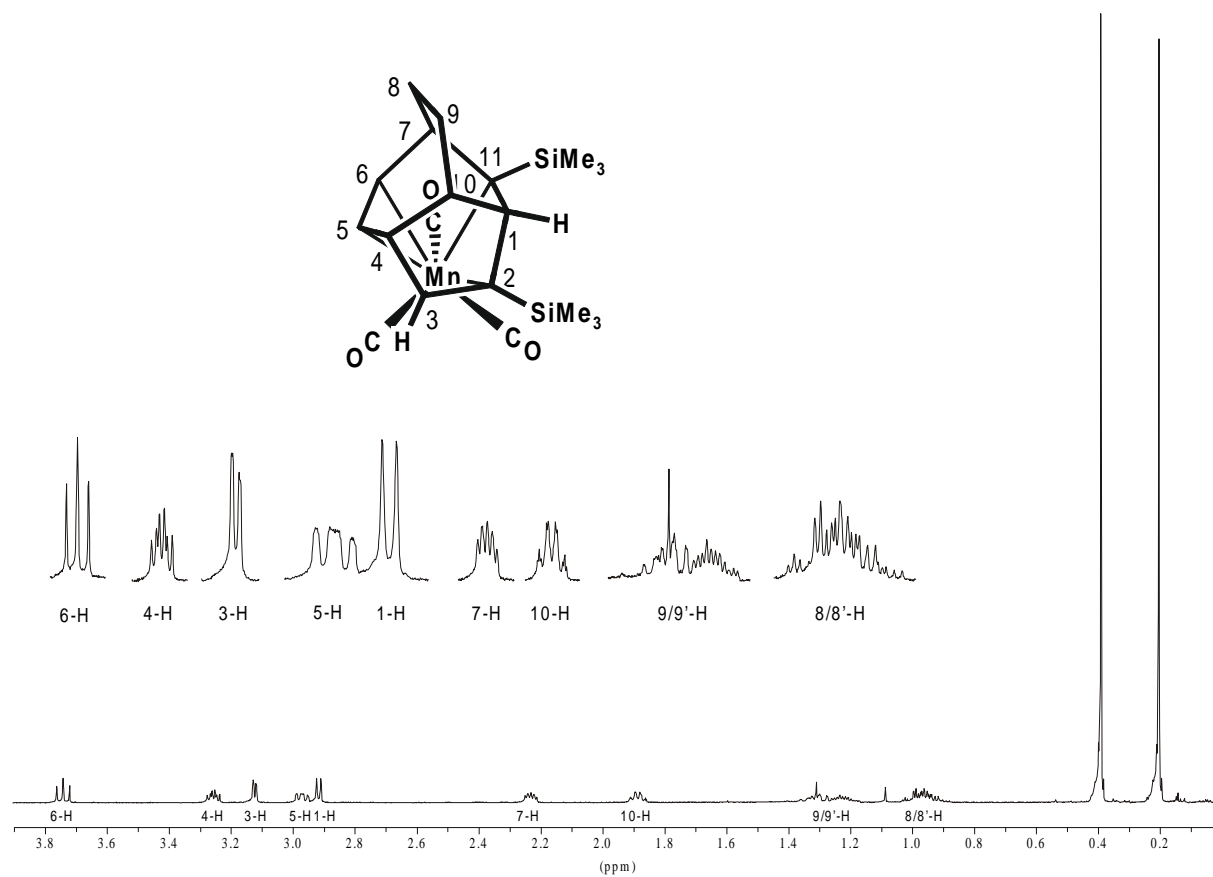


Abb. 3.2.32: 200 MHz ¹H-NMR-Spektrum des Komplex **17** in C₆D₆, 298 K

3.2.16 Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -2,11-bis(*tert*-butyl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl}-mangan (18)

Ein nahezu identisches ¹H-NMR-Spektrum wie das der Verbindung **17** liefert das Produkt der Umsetzung von Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (**1**) mit *tert*-Butylacetylen (**g**). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt dreizehn Signalgruppen mit einer Gesamtintensität von 29 Protonen. Die Anzahl der Protonen sowie das durch elf Signale gebildete zusammenhängende Spinsystem belegen die Bildung eines 1:2-Adduktes zwischen der Ausgangsverbindung **1** und dem Alkin **g**. Die exakte Konstitutionsaufklärung gelingt mit Hilfe von homonuklearen Spin-Entkopplungsexperimenten. Ausgehend von dem zu tiefen Feld verschobenen Signal von 6-H, welches als Doppeldublett bei $\delta = 3.73$ ppm in Resonanz tritt, können ³J-Kopplungen von 8.5 und 8.4 Hz zu den benachbarten Protonen 5-H und dem Brückenkopfproton 7-H gefunden werden. Durch Fernkopplungen von 0.9 Hz sowie einer weiteren ³J-Kopplung von 5.6 Hz zu 4-H ($\delta = 3.11$ ppm) wird 5-H zum Doppeldoppeldublett aufgespalten.

Die Kopplungskonstanten von 4.4 bzw. 5.5 Hz der als Dubletts bei $\delta = 3.04$ und 2.76 ppm in Resonanz tretenden Protonen 3-H und 1-H belegen die CC-Verknüpfungen zwischen den Acetylen-Einheiten und dem Cycloheptadienyl-Liganden in 4- und 10-Position. Das Fehlen weiterer Kopplungen in beiden Signalen zeigt die alternierende Reihenfolge von *tert*-Butylsubstituent und Proton am neu gebildeten organischen System und schließt damit gleichzeitig eine CC-Verknüpfung auf Seiten der Methinkohlenstoffe der Acetylen-Einheiten von **g** aus. Die Brückenkopfprotonen 7-H ($\delta = 2.33$ ppm) und 10-H ($\delta = 2.33$ ppm) treten in dem für sie erwarteten Bereich des Spektrums mit Doppeldublett- und Quartett-artiger Struktur in Resonanz. Beide Signale sind durch nicht aufgelöste Kopplungen < 1 Hz leicht verbreitert. Die im aliphatischen Bereich zu identifizierenden vier Multipletts $\delta = 1.36$, 1.31, 1.16 und 0.91 ppm können den Wasserstoffen 9-H, 8-H, 9'-H und 8'-H zugeordnet werden. Die verbleibenden zwei scharfen Singulets $\delta = 1.27$ und 1.12 ppm werden den *tert*-Butyl-Substituenten in 2- und 11-Position zugewiesen. Die aus den ¹H-NMR-Spektrum ermittelten Daten sprechen somit eindeutig für die Bildung des Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -2,11-bis(*tert*-butyl)-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl}mangan (**18**).

Tab. 3.2.16: ¹H-NMR-Daten von Komplex **18**

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform
6-H	3.73	dd	9-H	1.36	m
5-H	3.21	d ³	8-H	1.31	m
4-H	3.11	dd	2-C(CH ₃) ₃	1.27	s
3-H	3.04	d	9'-H	1.16	m
1-H	2.76	d	11-C(CH ₃) ₃	1.12	s
7-H	2.33	dd (br)	8'-H	0.91	m
10-H	1.79	q (br)			

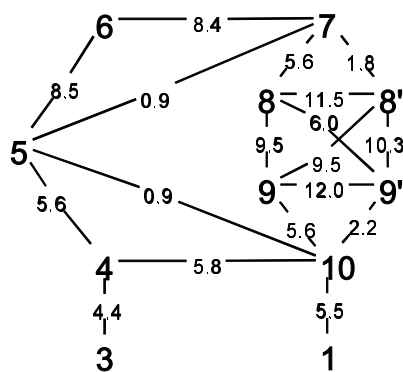


Abb. 3.2.33: Kopplungskonstantendiagramm von **18**

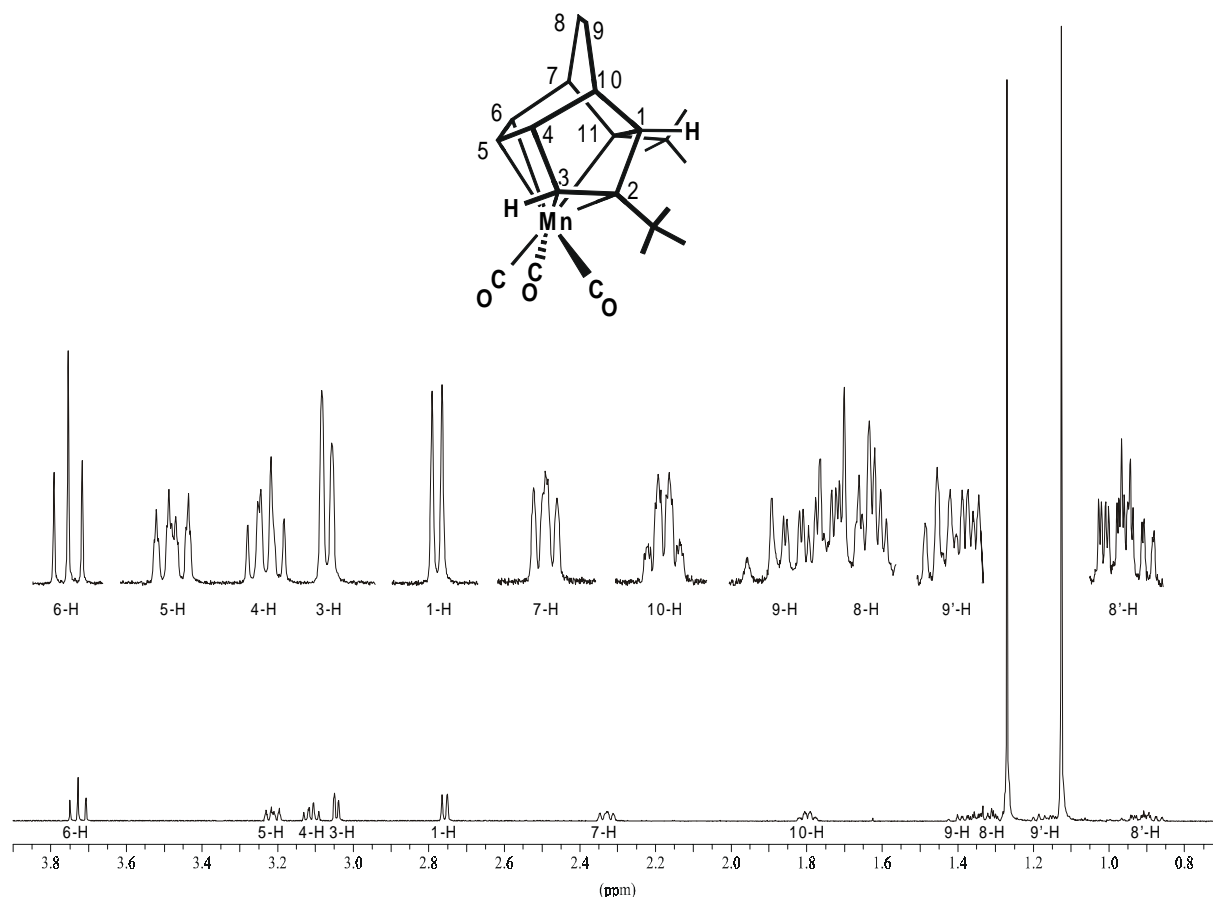


Abb.3.2.34: 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **18** in C_6D_6 , 298 K

3.2.17 Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6-ethoxy-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan (**19**)

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **19** weist elf Signale für die 15 Protonen des organischen Liganden mit den relativen Intensitäten von 1:1:2:1:1:1:1:1:2:3:1 auf. Die zu tiefen Feld verschobenen Doppeldublett und Doppeldoppeldublett bei $\delta = 3.79$ ppm und $\delta = 3.69$ ppm entsprechen den Methinprotonen 3-H und 4-H. Durch selektive Einstrahlungsexperimente kann das Signal bei $\delta = 3.29$ ppm dem Proton 2-H zugewiesen werden. Zusätzlich kommt es dabei zu einer Überlagerung durch das Signal des Methylenprotons 10'-H des Ethoxysubstituenten, wodurch sich ein kompliziertes Aufspaltungsmuster ergibt. Die Resonanzen von 2-H und 4-H stehen in einer Spin-Spin-Wechselwirkung mit den Signalen bei $\delta = 2.06$ ppm und $\delta = 2.66$ ppm, welche den Protonen 1-H und 5-H an den beiden sp^3 -hybridisierten Brückenkopf-Kohlenstoffatomen entsprechen. Das Dublett bei $\delta = 2.38$ ppm entspricht dem olefinischen Proton 7-H und schließt den Kreis des cyclischen Spinsystems der bisher erwähnten Resonanzen. Zwischen dem

Brückenkopfproton 1-H und dem Methylenproton 8'-H wird eine Kopplungskonstante von 6.6 Hz gefunden. Die als Multipletts auftretenden Signale bei $\delta = 1.53$, 1.19 und 0.53 ppm werden den Methylenprotonen 9-H, 8-H/9'-H und 8'-H zugeordnet. Die beiden übrigen Signale entfallen zum einen auf das Methylenproton 10-H bei $\delta = 2.84$ ppm und zum anderen auf die Methylprotonen der Ethoxygruppe bei $\delta = 1.03$ ppm.

Tab. 3.2.17: ¹H-NMR-Daten von Komplex 19

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform
3-H	3.79	dd	1-H	2.06	q
4-H	3.69	d ³	9-H	1.53	m
2-H/10'-H	3.29	dd/dq	8-H/9'-H	1.19	m
10-H	2.83	dq	11-CH ₃	1.03	t
5-H	2.66	m	8'-H	0.53	m
7-H	2.38	dd			

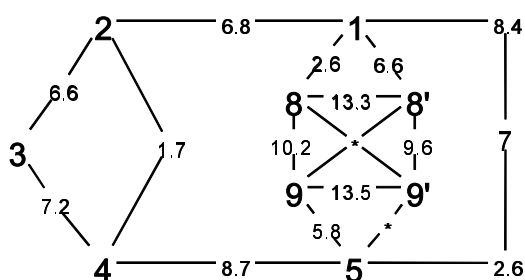


Abb. 3.2.35: Kopplungsdiagramm von 19

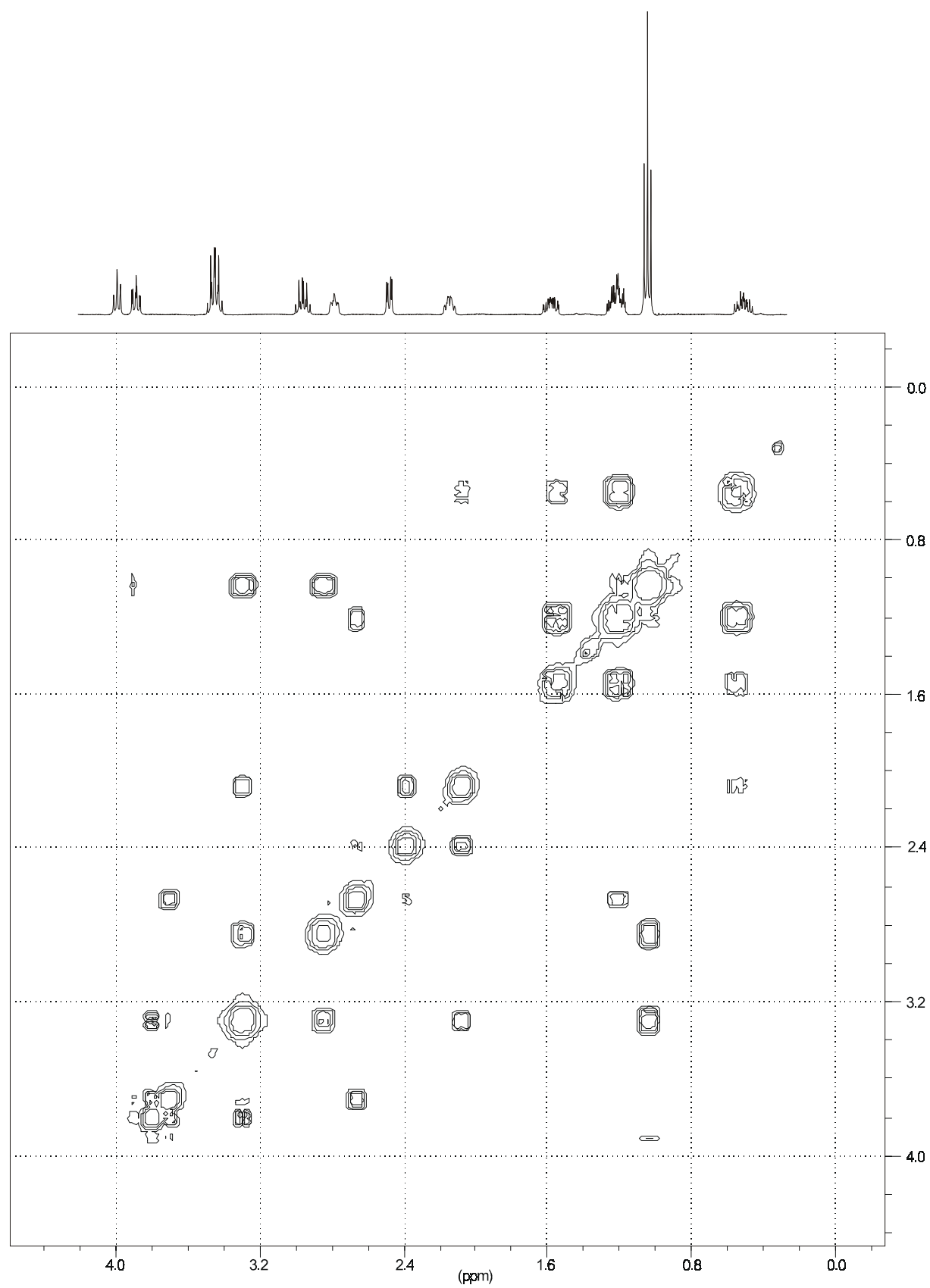


Abb. 3.2.36: 400 MHz H,H-COSY-45-Spektrum der Komplex **19** in C_6D_6 , 298 K

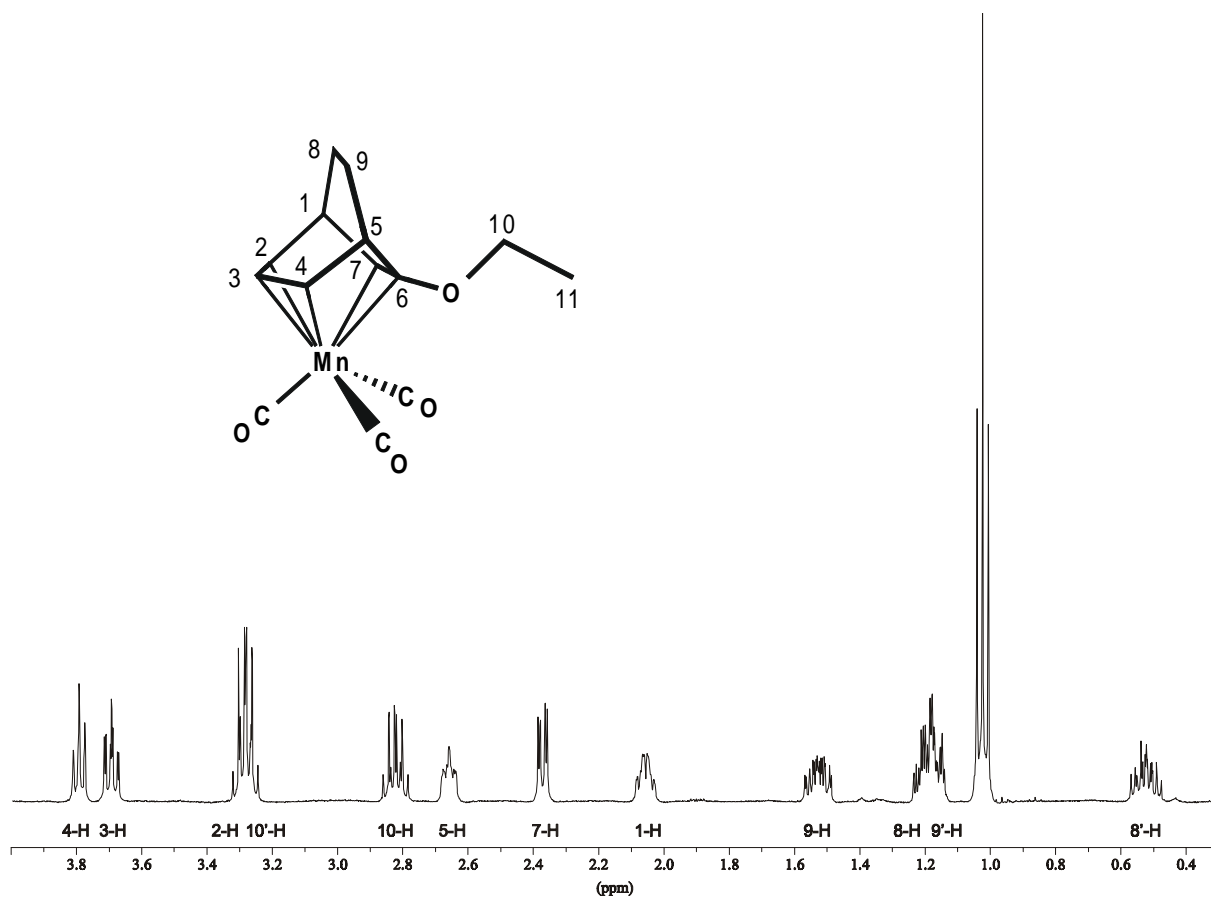


Abb. 3.2.37: 400 MHz ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **19** in C₆D₆, 298 K

3.3 ¹³C-NMR-Spektroskopie

Eine weitere Absicherung der bereits durch IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie gewonnenen Konstitutionsvorschläge für die neu dargestellten Verbindungen, kann durch die ¹³C-NMR-Spektren erreicht werden.

Die Zuordnung der Signale gelingt aufgrund der chemischen Verschiebungen, der ¹J_{CH}-Kopplungskonstanten und der Signal-Multiplizitäten. Die Zahl der Signale im entkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum gibt die Anzahl der im Molekül vorhandenen magnetisch nicht äquivalenten Kohlenstoffatome wieder. Typische Werte der ¹J_{CH}-Kopplungen sind 125 Hz für *sp*³-, 160 Hz für *sp*²- und 250 Hz für *sp*-hybridisierte Kohlenstoffe [99].

Die chemische Verschiebung der Signale wird in ppm, relativ zu TMS, mit dem Lösungsmittel als internen Standard, die Kopplungskonstanten *J* in Hertz angegeben. Einige Verbindungen können nicht ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht werden, da bei längerem Kontakt mit dem Lösungsmittel Zersetzung eintritt.

Für die Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett d = Dublett t = Triplett q = Quartett br = breites Signal

3.3.1 Tricarbonyl{η⁵-6-(2'-buten-2'-yl)-2,4-cycloheptadien-1-yl}mangan (2)

Als eine äußerst interessante Reaktion erweist sich die photochemische Umsetzung von **1** mit 2-Butin. So isoliert man als ersten Komplex Tricarbonyl{η⁵-6-(2'-buten-2'-yl)-2,4-cycloheptadien-1-yl}mangan (**2**). Das entkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum zeigt für den organischen Liganden der Verbindung **2** elf Signale. Diese Beobachtung belegt gleichzeitig die Verknüpfung nur einer 2-Butin-Einheit mit dem ursprünglichen Cycloheptadienylliganden. So lassen sich für die zwei Methylkohlenstoffatome 1'-CH₃ und 4'-CH₃ der 2'-Buten-2'-yl-Einheit zwei Quartetts im Hochfeldbereich des Spektrums bei δ = 12.60 und 13.32 ppm detektieren. Für das *sp*²-hybridisierte Kohlenstoffatom 2'-C der freien Doppelbindung findet man ein Singulett bei δ = 136.66 ppm. Eine Protonenverschiebung an das Kohlenstoffatom 3'-C schließt die Ausbildung des neuen Liganden ab. Dieses Ergebnis wird durch ein Dublett bei δ = 119.82 ppm mit einer ¹J_{CH}-Kopplung von 151 Hz bestätigt. Das bei δ = 46.67 ppm (128 Hz) erscheinende Triplett wird dem einzigen

Methylenkohlenstoff in 7-Stellung des Liganden zugeordnet. Das Dublett bei $\delta = 45.46$ ppm (127 Hz) kann dem aliphatischen, sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom 6-C zugeordnet werden. Die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten der verbleibenden Dubletts bei $\delta = 99.51, 98.47, 91.03, 81.77$ und 80.68 ppm von 161 Hz, 165 Hz, 169 Hz, 157 Hz und 151 Hz weisen diese als Signale der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome 3-C, 4-C, 2-C, 5-C und 1-C aus und geben den η^5 -koordinierten Teil des Liganden wieder. Die drei Carbonylkohlenstoffatome des Mangankomplexes treten als breites Signal bei 223.35 ppm in Resonanz.

Tab. 3.3.1: ^{13}C -NMR-Daten von Komplex **2** in C_6D_6 , 298 K

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	1J [Hz]	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	1J [Hz]
<u>CO</u>	223.53	s	-	5-C	81.77	d	157
2'-C	136.66	s	-	1-C	80.68	d	151
3'-C	119.82	d	151	7-C	46.67	t	128
3-C	99.51	d	161	6-C	45.46	d	127
4-C	98.47	d	165	4'-CH ₃	13.32	q	125
2-C	91.03	d	169	1'-CH ₃	12.60	q	125

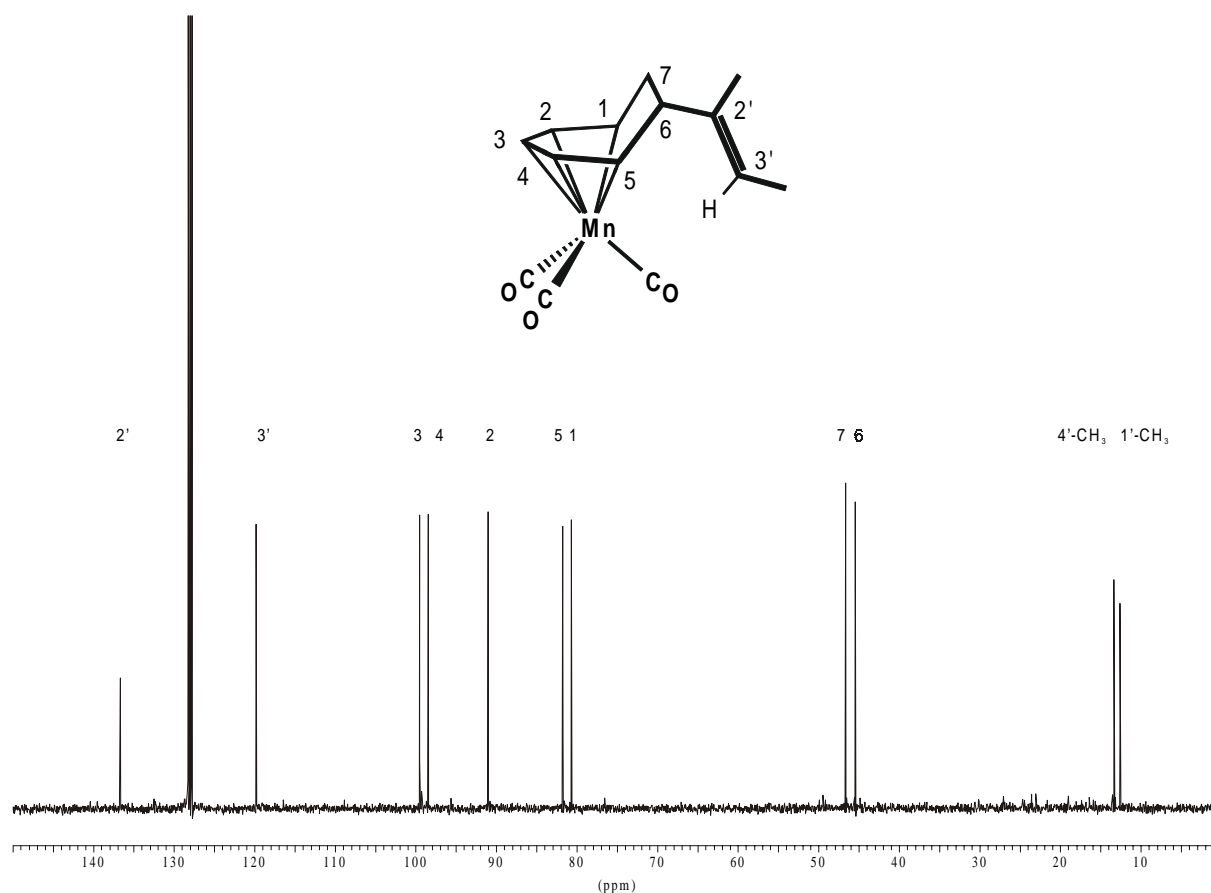


Abb. 3.3.1: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **2** in C_6D_6 , 298 K

3.3.2 Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetramethyl-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl)mangan (3)

Nach HPL-chromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches von **1** mit **a** erhält man als weiteres Produkt Verbindung **3**. Das entkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum von **3** zeigt für den organischen Liganden fünfzehn scharfe Signale. Zusätzlich treten die Kohlenstoffatome der Carbonylliganden bei $\delta = 228.55$, 226.90 und 212.5 ppm als verbreiterte Singulets in Resonanz.

Bei sehr hohem Feld erkennt man ein Singulett ($\delta = -14.39$ ppm), das für den an das Mangan η^1 -gebundenen Kohlenstoff 11-C steht. Das Signal des nach zwei CC-Verknüpfungen neu gebildeten sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms 1-C, läßt sich bei $\delta = 50.74$ ppm finden. Weitere Singulets stellen die zwei sp^2 -hybridisierten Methinkohlenstoffe 3-C ($\delta = 97.34$ ppm) und 2-C ($\delta = 70.48$ ppm) dar. Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Methylgruppen 11-CH₃, 1-CH₃, 2-CH₃ und 3-CH₃ liegen in dem für sie üblichen Bereich^[86, 87, 91] und können der *Tabelle 3.3.2* entnommen werden. Die als Triplet auftretenden Signale der Methylenkohlenstoffatome treten bei $\delta = 22.81$ (127 Hz) und 16.98 ppm (128 Hz) in Resonanz und werden 8-C und 9-C zugeordnet. Die zwei Dubletts bei $\delta = 81.86$ und 67.58 ppm mit ¹J_{CH}-Kopplungskonstanten von 157 Hz bzw. 159 Hz werden den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen 6-C und 5-C zugewiesen. Das verbleibende Kohlenstoffatom 4-C und die Brücken-C-Atome 10-C und 7-C werden durch Dubletts bei $\delta = 52.02$ ppm (136 Hz), 47.17 ppm (129 Hz) und 45.09 ppm (131 Hz) repräsentiert.

Tab. 3.3.2: ¹³C-NMR-Daten von Komplex **3** in C₆D₆, 298 K

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	¹ J [Hz]	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	¹ J [Hz]
<u>CO</u>	228.55	s	-	10-C	47.17	d	129
<u>CO</u>	226.90	s	-	7-C	45.09	d	131
<u>CO</u>	212.15	s	-	3-CH ₃	27.24	q	124
3-C	97.34	s	-	8-C	22.81	t	127
6-C	81.86	d	157	2-CH ₃	21.16	q	125
2-C	70.48	s	-	9-C	16.98	t	128
5-C	67.58	d	159	1-CH ₃	16.51	q	127
4-C	52.02	d	136	11-CH ₃	13.45	q	127
1-C	50.74	s	-	11-C	-14.39	s	-

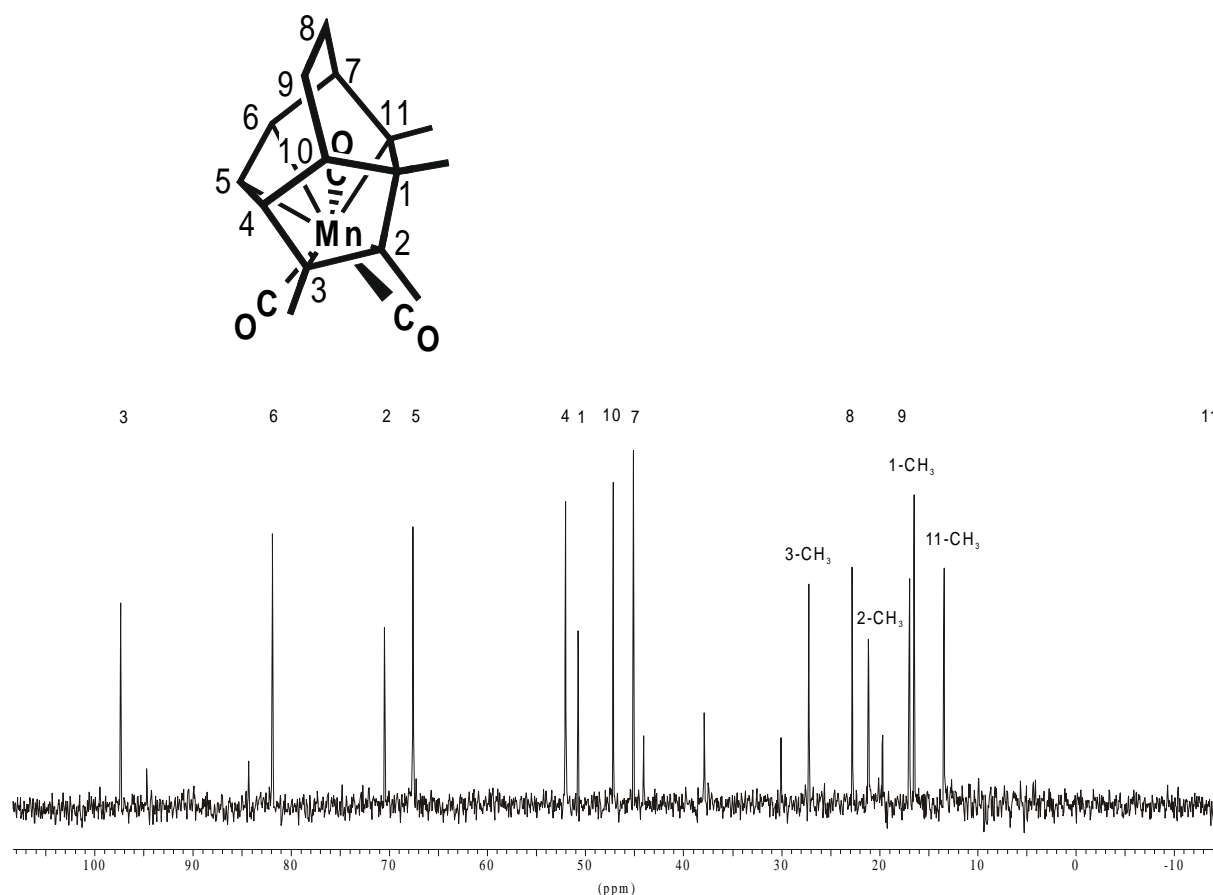


Abb. 3.3.2: Entkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **3** in C_6D_6 , 298 K

3.3.3 Tricarbonyl $\{\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetramethyl-9-(2'-buten-2'-yl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]-undeca-2,5-dien-11-yl)mangan (**5**)

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindung **5** zeigen für den tricyclischen, organischen Liganden neunzehn Signale. Drei als Singulets ($\delta = 228.54, 226.74, 212.20$ ppm) auftretende Signale mit relativ geringer Intensität werden den Kohlenstoffatomen der Carbonylliganden zugeordnet.

Für die an der 2'-Buten-2'-yl-Einheit befindlichen Kohlenstoffatome der Methylgruppen 4'-CH₃ und 1'-CH₃ erkennt man zwei Quartetts bei $\delta = 13.45$ (128 Hz) und 13.38 ppm (128 Hz). Die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffe 3'-C und 2'-C findet man als Dublett ($\delta = 116.75$ ppm, 150 Hz) bzw. als Singulett ($\delta = 138.71$ ppm) im Spektrum wieder.

Auffällig ist das Singulett bei $\delta = -14.86$ ppm. Es wird dem an das Mangan η^1 -koordinierten Kohlenstoff 11-C zugeordnet. Sein benachbartes, aus der [5+2],*homo*[5+2]-Cycloaddition von 2-Butin an den Cycloheptadienylliganden entstandene sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom 1-C,

findet man als Singulett bei 51.72 ppm wieder. Die weiteren Singuletts stellen die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome 3-C ($\delta = 98.24$ ppm) und 2-C ($\delta = 71.03$ ppm) dar. Die vier restlichen Methylgruppen des Liganden in 11-, 1-, 2- und 3-Position werden als Quartetts bei $\delta = 16.24, 16.49, 22.80$ und 27.04 ppm in dem erwarteten Bereich gefunden. Das einzige Tripletts bei $\delta = 27.65$ ppm (127 Hz) lässt sich somit eindeutig dem Methylenkohlenstoffatom 8-C zuordnen. Die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten der als Dubletts erscheinenden Kohlenstoffatome 6-C ($\delta = 81.81$ ppm, 157 Hz) und 5-C ($\delta = 67.18$ ppm, 160 Hz) weisen diese als sp^2 -hybridisiert aus. Die drei verbleibenden Dubletts bei $\delta = 53.25$ ppm (138 Hz), 50.98 ppm (125 Hz) und 45.46 ppm (131 Hz) sind dem Kohlenstoffatom 4-C sowie den Brücken-C-Atomen 10-C und 7-C zuzuordnen.

Tab. 3.3.3: ¹³C-NMR-Daten von Komplex **5** in C₆D₆

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	1J [Hz]	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	1J [Hz]
<u>C</u> O	228.54	s	-	10-C	50.98	d	125
<u>C</u> O	226.76	s	-	7-C	45.46	d	131
<u>C</u> O	212.20	s	-	9-C	39.81	d	123
2'-C	138.71	s	-	8-C	27.65	t	127
3'-C	116.75	d	150	3-CH ₃	27.04	q	124
3-C	98.24	s	-	2-CH ₃	22.80	q	125
6-C	81.81	d	157	1-CH ₃	16.49	q	127
2-C	71.03	s	-	11-CH ₃	16.24	q	127
5-C	67.18	d	160	4'-CH ₃	13.45	q	128
4-C	53.25	d	138	1'-CH ₃	13.38	q	128
1-C	51.72	s	-	11-C	-14.86	s	-

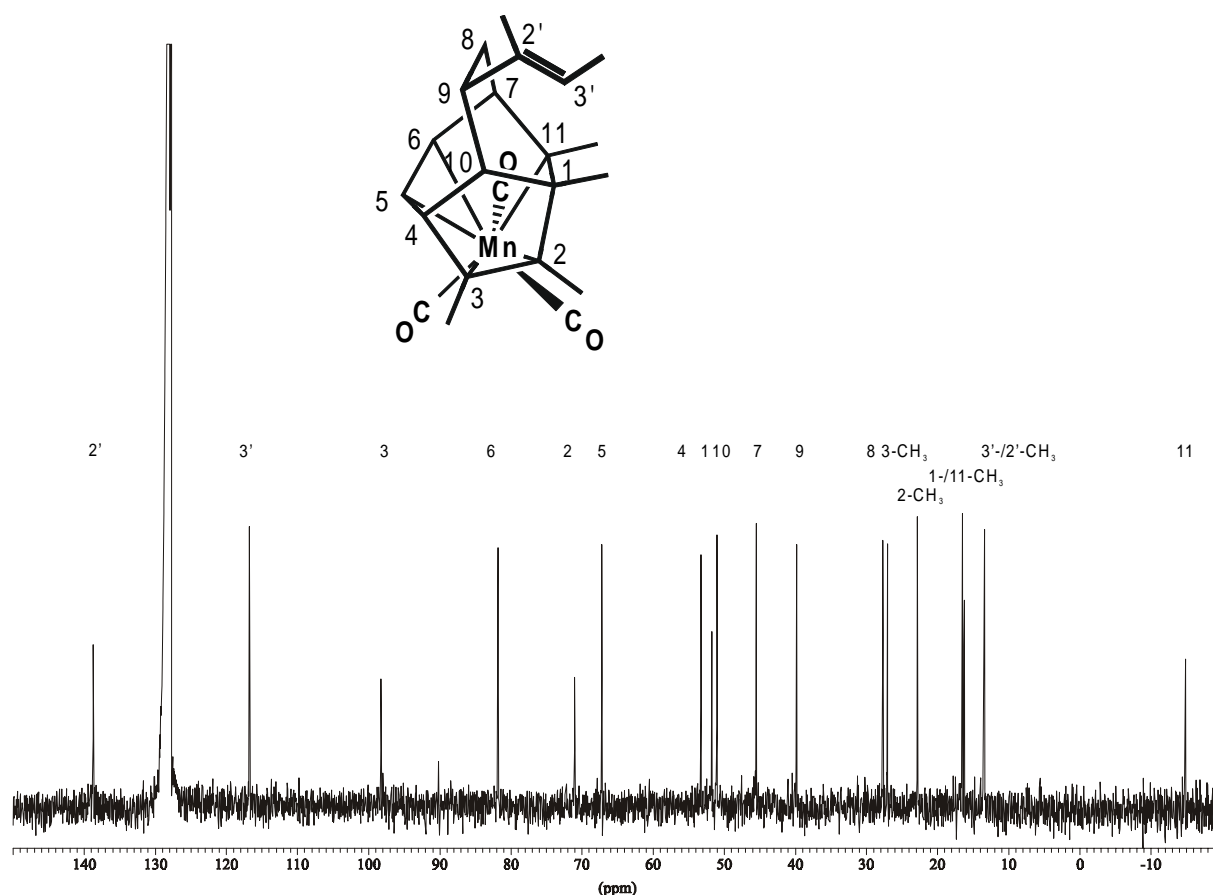


Abb. 3.3.3: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **5** in C_6D_6 , 298 K

3.3.4 Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,6,7,8,9,11-octamethyl-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5,8-trien-11-yl)mangan (**6**)

Die Zuordnung der 22 Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **6** gelingt unter Zuhilfenahme der kristallographisch ermittelten Struktur. Drei zu tiefen Feld verschobene Resonanzen bei $\delta = 228.47$, 226.03 und 213.28 ppm werden den Carbonylliganden zugeordnet. Die quartären Kohlenstoffatome 8-C und 9-C der freien Doppelbindung treten erwartungsgemäß bei tiefem Feld ($\delta = 142.03$ und 130.29 ppm) in Resonanz. Die Kohlenstoffatome 2-C, 3-C und 6-C der koordinierten Doppelbindungen werden durch Singulett bei $\delta = 104.07$, 98.19 und 74.68 ppm repräsentiert. Das sp^2 -hybridisierte Methinproton 5-C tritt als Dublett mit einer $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten von 160 Hz bei $\delta = 62.33$ ppm in Resonanz. Die Brückenkopfkohlenstoffatome 7-C und 10-C des Tricyclus können anhand der Aufspaltungsmuster unterschieden werden. Das quartäre Kohlenstoffatom 7-C erscheint als Singulett bei $\delta = 54.92$ ppm, das zum Dublett aufgespaltene sp^3 -

hybridisierte 10-C mit $^1J_{\text{CH}} = 140$ Hz bei $\delta = 47.22$ ppm. Somit muß dem letzten verbleibenden sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff 1-C das Singulett bei $\delta = 48.36$ ppm zugeordnet werden. Die Zuordnung der acht Methylkohlenstoffe gestaltet sich schwierig, da sie alle ähnliche chemische Verschiebungen und $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten (ca. 125 Hz) aufweisen. Die Methylgruppen 8-CH₃ und 9-CH₃ werden dabei durch die unkoordinierte Doppelbindung am stärksten entschirmt und absorbieren bei $\delta = 25.34$ und 23.21 ppm. Die drei sich an den koordinierten Doppelbindungen befindlichen Methylgruppen 2-CH₃, 3-CH₃ und 6-CH₃ treten bei $\delta = 20.98$, 20.94 und 19.32 ppm in Resonanz. Die restlichen Signale bei $\delta = 17.05$, 15.28 und 14.11 ppm werden den Methylgruppen in 7-, 1- und 11-Position des neu gebildeten organischen Liganden zugewiesen. Das verbleibende, zu höchstem Feld verschobene Signal kann dem direkt an das Mangan η^1 -koordiniertem 11-C zugeordnet werden. Somit lassen sich die ¹³C-NMR-spektroskopisch gefundenen Daten der Verbindung **6** mit der röntgenographisch bestimmten Molekülstruktur widerspruchlos vereinbaren.

Tab. 3.3.4: ¹³C-NMR-Daten von Komplex **6** in C₆D₆, 298 K

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	1J [Hz]	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	1J [Hz]
<u>C</u> O	228.47	s	-	1-C	48.36	s	-
<u>C</u> O	226.03	s	-	10-C	47.22	d	140
<u>C</u> O	213.28	s	-	8-CH ₃	25.34	q	124
8-C	142.03	s	-	9-CH ₃	23.21	q	128
9-C	130.29	s	-	2-CH ₃	20.98	q	125
2-C	104.07	s	-	3-CH ₃	20.94	q	125
3-C	98.19	s	-	6-CH ₃	19.32	q	124
6-C	74.68	s	-	7-CH ₃	17.05	q	127
5-C	62.33	d	160	1-CH ₃	15.28	q	126
4-C	59.00	d	128	11-CH ₃	14.11	q	127
7-C	54.92	s	-	11-C	- 8.41	s	-

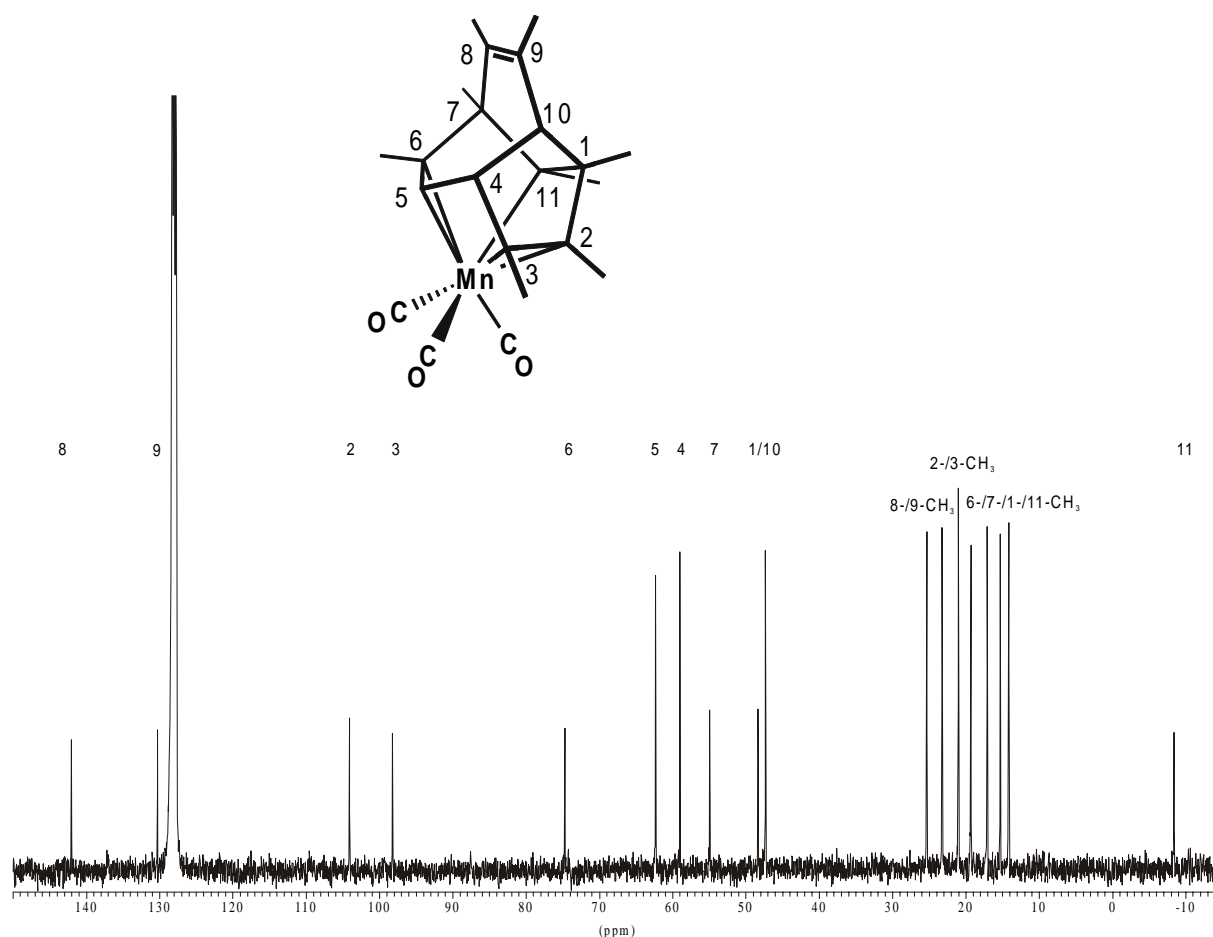


Abb. 3.3.4: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6** in C_6D_6 bei 298 K

3.3.5 Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-11-ethyliden-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2-en-6-yl)mangan (**7**)

Bei der photochemischen Umsetzung von Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan **1** mit 3-Hexin gelingt es nach HPL-chromatographischer Aufarbeitung Komplex **7** in Form gelber Kristalle zu isolieren. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für den organischen Liganden achtzehn deutlich voneinander getrennte Signale, deren Zuordnung unter Zuhilfenahme der röntgenographisch ermittelten Molekülstruktur gelingt.

Die drei zu tiefsten Feld verschobenen Singulets geringer Intensität bei $\delta = 230.76$, 227.31 und 217.16 ppm entsprechen den drei Carbonylliganden. Die quartären Kohlenstoffe 2-C und 3-C der koordinierten Doppelbindung identifiziert man als Singulets bei $\delta = 139.19$ und 108.21 ppm. Ebenso findet man für die koordinierte exocyclische Doppelbindung ein Singulett bei $\delta = 63.69$ ppm für 11-C sowie ein Dublett $\delta = 81.21$ ppm (147 Hz) für 18-C. Das

aus der zweifachen CC-Verknüpfung hervorgehende sp^3 -hybridisierte Kohlenstoff 1-C tritt bei $\delta = 51.97$ ppm in Resonanz. Nachfolgend sind zwei Dubletts bei $\delta = 51.24$ und 49.93 ppm zu erkennen, die dem Gerüstkohlenstoff 4-C und dem Brückenkopf 7-C zuzuordnen sind. Durch eine 1,5-H-Verschiebung einer ehemaligen 3-Hexin-Einheit an das damit zur Methylen-Einheit gewordene 5-C, wird dieses durch ein Triplett bei $\delta = 45.80$ ppm (128 Hz) repräsentiert. Der verbleibende Brückenkohlenstoff 10-C absorbiert bei $\delta = 35.04$ ppm. Zwei Triplets bei $\delta = 33.63$ und 27.94 ppm mit identischen $^1J_{CH}$ -Kopplungskonstanten von 128 Hz können den zwei Ethylenspangekohlenstoffen 8- und 9-C zugeordnet werden. Das zu höchstem Feld als Dublett auftretende Signal bei $\delta = -0.46$ ppm entspricht dem zum Mangan η^1 -koordinierten Methinproton 6-C. Die verbleibenden Triplett- und Quartett-Signale werden den Methylen- bzw. Methylkohlenstoffen der Ethyleinheiten zugewiesen, wobei die Signalzuordnung aus der Tabelle 3.3.5 entnommen werden kann.

Tab. 3.3.5: ¹³C-NMR-Daten von Komplex 7 in C₆D₆, 298 K;

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	1J [Hz]	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	1J [Hz]
<u>C</u> O	230.76	s	-	10-C	35.04	d	129
<u>C</u> O	227.31	s	-	8-C	33.63	t	128
<u>C</u> O	217.16	s	-	9-C	27.94	t	128
3-C	139.19	s	-	2- <u>C</u> H ₂ CH ₃	27.23	t	128
2-C	108.31	s	-	3- <u>C</u> H ₂ CH ₃	23.89	t	128
18-C	81.21	d	147	1- <u>C</u> H ₂ CH ₃	18.61	t	130
11-C	63.69	s	-	1- <u>C</u> H ₂ CH ₃	17.92	q	128
1-C	51.97	s	-	18-CH ₃	15.66	q	128
4-C	51.24	d	129	2-CH ₂ <u>C</u> H ₃	14.81	q	126
7-C	49.93	d	129	3-CH ₂ <u>C</u> H ₃	8.91	q	125
5-C	45.80	t	128	6-C	-0.46	d	136

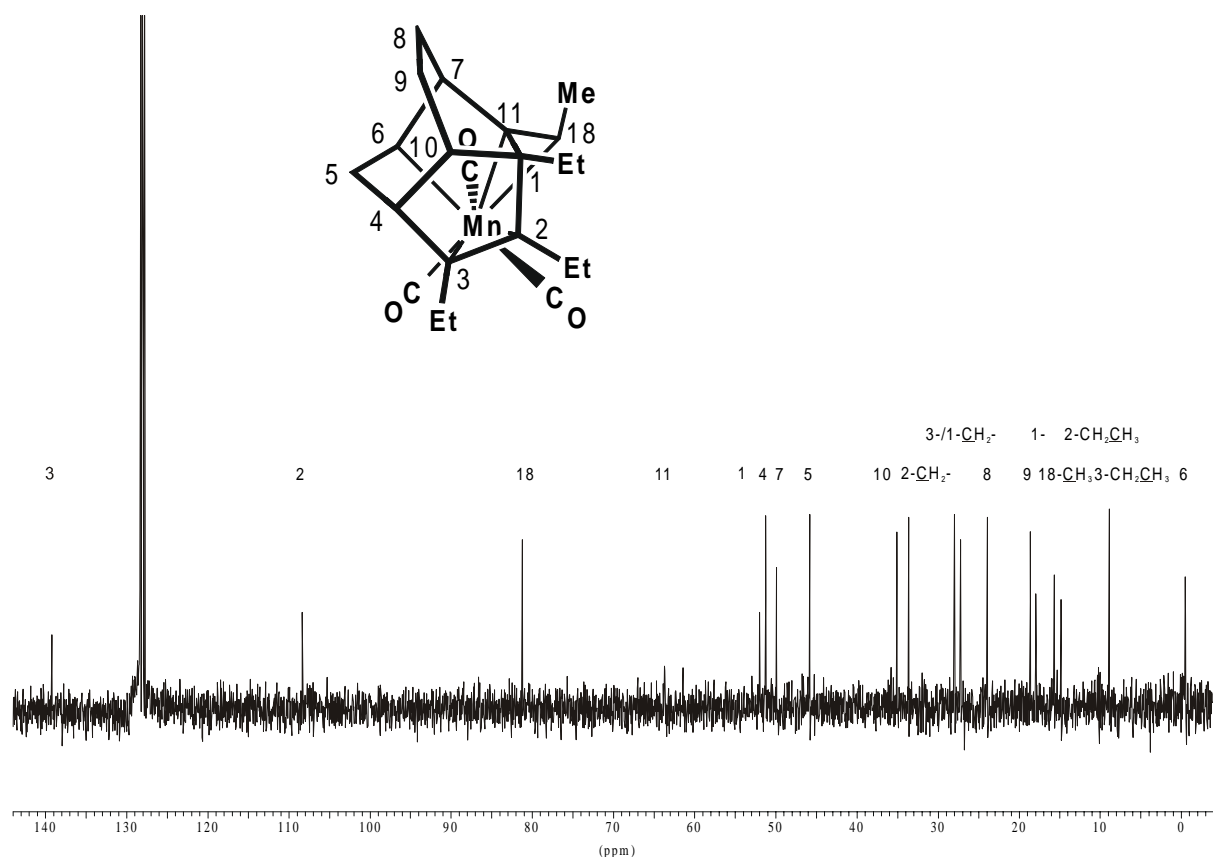


Abb. 3.3.5: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** in C_6D_6 bei 298 K

3.3.6 Tricarbonyl $\{\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetraethyl-9-(3'-hexen-3'-yl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]-undeca-2,5-dien-11-yl}mangan (**9**)

Das entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für den organischen Liganden der Verbindung **9** dreiundzwanzig Signale. Signifikant ist das Signal des η^1 -koordinierten Kohlenstoffatoms 11-C, welches bei $\delta = -6.76$ ppm als Singulett auftritt. Die sechs im gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum auftretenden Quartetts, die zwischen $\delta = 10.45$ und 14.63 ppm erscheinen, sind den Methylgruppen der Ethyleinheiten in 11-, 1-, 2-, 3-, 3'- und 4'-Position zuzuordnen. Die Signale der vier sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome treten jeweils als Dublett zwischen $\delta = 50.96$ und 36.29 ppm auf. Ihnen werden das Gerüstkohlenstoffatom 4-C, die Brückenkopf-atome 10-C und 7-C sowie 9-C zugewiesen. Das Singulett bei $\delta = 56.14$ ppm ist dem sp^3 -hybridisierten 1-C-Kohlenstoffatom zuzuordnen. Die Dublett-Signale bei $\delta = 80.43$ und 66.83 ppm mit $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten von 152 Hz, bzw. 162 Hz entsprechen den olefinischen, sp^2 -hybridisierten 5-C und 6-C des neu entstandenen Liganden. Das weit im Tieffeld befindliche Dublett bei $\delta = 124.22$ ppm, ist dem terminalen Kohlenstoffatom in

4'-Position zuzuordnen. Die Singulets der 3'-C-, 3-C- bzw. 2-C-Kohlenstoffatome treten bei $\delta = 142.27$, 104.08 bzw. 81.87 ppm in Resonanz. Die restlichen drei Signale bei 230.05, 225.82 und 212.27 ppm sind den Carbonylliganden zuzuordnen.

Tab. 3.3.6: ^{13}C -NMR-Daten von Komplex **9** in C_6D_6 , 298 K

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	1J [Hz]	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	1J [Hz]
$\underline{\text{CO}}$	230.05	s	-	8-C	29.35	t	125
$\underline{\text{CO}}$	225.82	s	-	2'- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3}$	27.52	t	127
$\underline{\text{CO}}$	212.27	s	-	5'- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3}$	25.31	t	127
3'-C	142.27	s	-	2/3- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3}$	23.94	t	136
4'-C	124.22	d	149	1- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3}$	22.59	t	137
3-C	104.08	s	-	11- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3}$	21.25	t	128
2-C	81.87	s	-	6'- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3}$	14.63	q	127
6-C	80.43	d	152	1'- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3}$	14.58	q	127
5-C	66.83	d	162	3- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3}$	14.21	q	127
1-C	56.14	s	-	2- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3}$	13.80	q	124
4-C	50.96	d	134	1- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3}$	13.60	q	124
10-C	44.43	d	127	11- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3}$	10.45	q	124
7-C	39.22	d	139	11-C	-6.76	s	-
9-C	36.29	d	120				

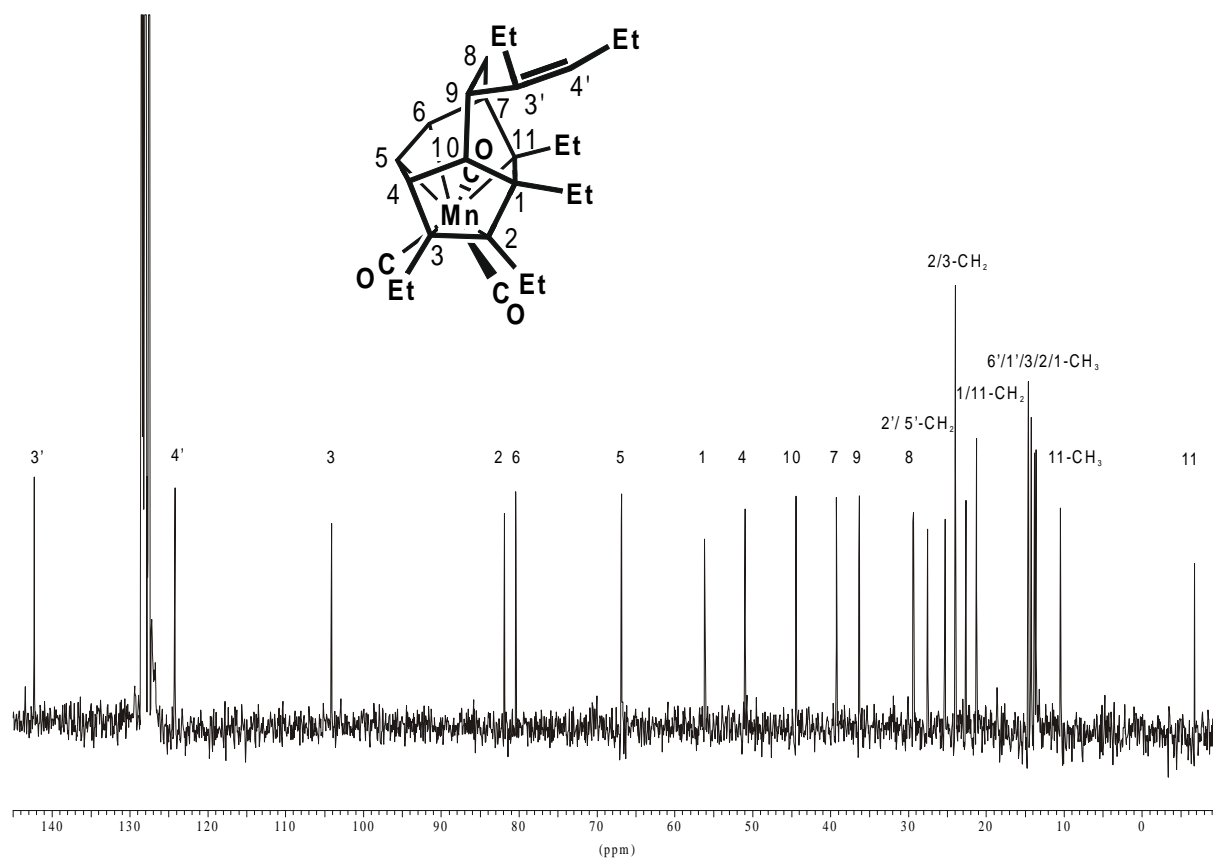


Abb. 3.3.6: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **9** in C_6D_6 bei 298 K

3.3.7 Tricarbonyl{ η^5 -6-(1',2'-diphenyl-vinyl)cyclohepta-2,4-dien-1-yl}mangan (10)

Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **10** findet man für die drei Carbonylliganden ein breites Singulett bei $\delta = 223.25$ ppm. Weiterhin noch siebzehn Signale, deren Zuordnung durch Lösungsmittelüberlagerungen zum Teil erschwert werden. So werden die beiden deutlich isolierten *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylsubstituenten, $\delta = 145.37$ und 141.31 ppm, bei tiefstem Feld detektiert. Das im gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum durch Fernkopplungen zum Doppeldublett aufgespaltene Singulett bei $\delta = 137.43$ ppm wird dem 1'-C der freien Doppelbindung zugewiesen. Das zum Dublett aufgespaltene Signal des 2'-C tritt bei $\delta = 129.00$ ppm in Resonanz. Unter Zuhilfenahme des gekoppelten Spektrums gelingt die Zuordnung der restlichen Phenyl-Kohlenstoffe; diese kann aus der Tabelle 3.3.7 entnommen werden. Die verbleibenden Kohlenstoffe des η^5 -koordinierten Cycloheptadienylliganden werden entsprechend der bereits aus dem ¹H-NMR-Spektrum bekannten chemischen Verschiebungen charakterisiert. Für den zentralen Dienyl-Kohlenstoff 3-C wird das Dublett bei $\delta = 99.44$ (161 Hz) detektiert. Die Dubletts bei $\delta = 98.27$ (169 Hz) und 91.14 (171 Hz) ppm ordnet man den *sp*²-hybridisierten Kohlenstoffen 2-C und 4-C zu. Diese können durch die zu etwas höherem Feld verschobenen Signale der Kohlenstoffe 1-C und 5-C, $\delta = 81.73$ (157 Hz) und 80.39 (153 Hz), unterschieden werden. Die verbleibenden zwei Signale der *sp*³-hybridisierten Kohlenstoffe 6-C und 7-C treten als Triplet, $\delta = 48.05$ (129 Hz) ppm und Dublett, $\delta = 45.41$ (129 Hz) ppm, auf.

Tab. 3.3.7: ¹³C-NMR-Daten von Komplex **10** in C₆D₆, 298 K

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	¹ J [Hz]	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	¹ J [Hz]
<u>C</u> O	223.25	s	-	<i>p</i> -C	127.50	d	154
<i>i</i> -C	145.37	s	-	<i>p</i> -C	126.88	d	153
<i>i</i> -C	141.31	s	-	3-C	99.44	d	161
1'-C	137.43	s	-	2-C	98.27	d	169
<i>m</i> -C	129.52	d	158	4-C	91.14	d	171
2'-C	129.00	d	*)	1-C	81.73	d	157
<i>o</i> -C	128.94	d	158	5-C	80.39	d	153
<i>o</i> -C	128.25	d	159	6-C	48.05	t	129
<i>m</i> -C	127.76	d	155	7-C	45.41	d	129

*) durch Signalüberlagerungen nicht exakt bestimmbar

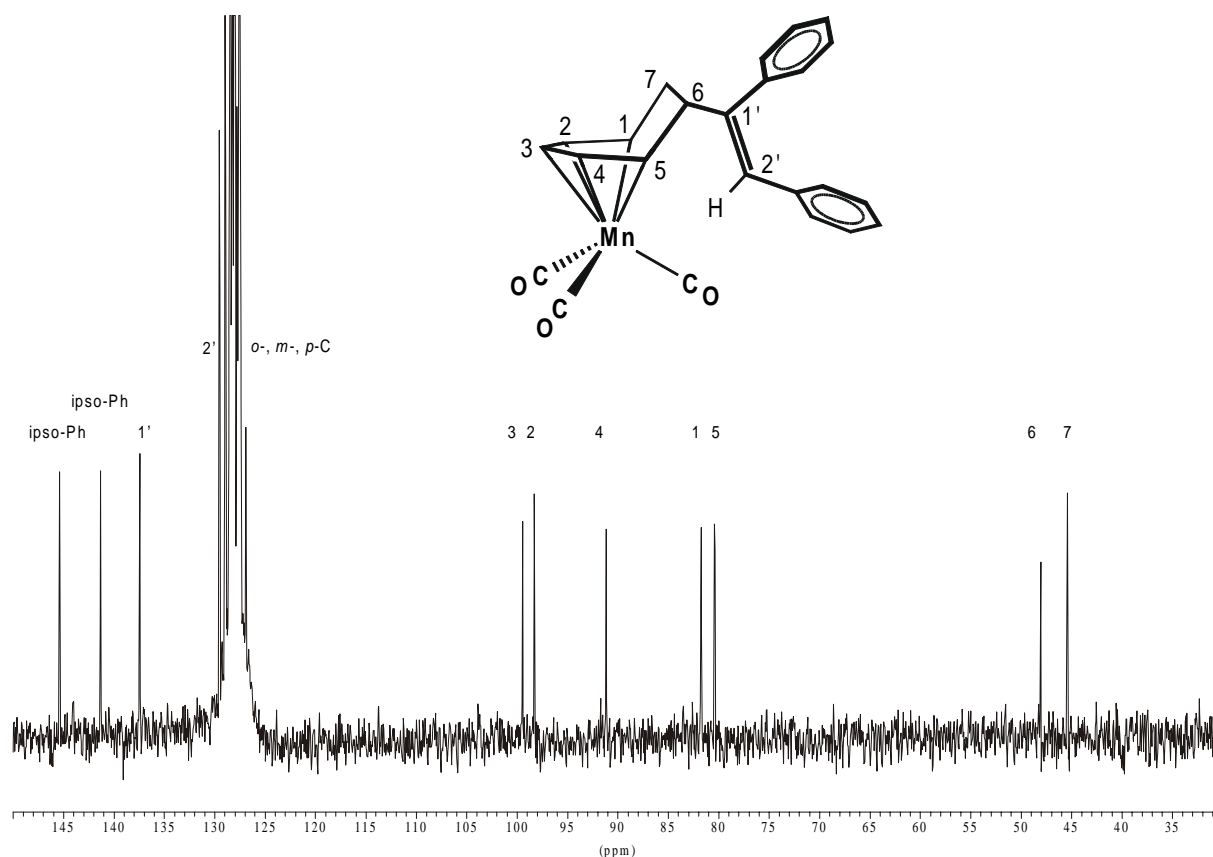


Abb. 3.3.7: Entkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **10**

3.3.8 Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6,7-diphenyl-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan (**11**)

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **11** bestätigt die bereits durch das ^1H -NMR-Spektrum gefundene C_s -Symmetrie des Komplexes. Man erkennt im entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum für den bicyclischen organischen Liganden neun unabhängige Signale. Die drei Carbonylliganden weisen die gleiche chemische Verschiebung auf und erscheinen Tieffeldverschoben als breites Singulett bei $\delta = 224.31$ ppm. Die Signale der *ipso*-Kohlenstoffe der Phenylsubstituenten können als Singulett bei $\delta = 138.72$ ppm gefunden werden, die als Dubletts erscheinenden *ortho*-, *meta*- und *para*-Kohlenstoffatome mit $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten von ca. 159 Hz findet man im Bereich von $\delta = 131.10 - 127.76$ ppm. Die beiden quartären Kohlenstoffatome der koordinierten Doppelbindung 6-C und 7-C werden durch ein Singulett bei $\delta = 92.92$ ppm repräsentiert. Die Methinprotonen des an das Mangan koordinierten Enyl-System werden entsprechend der Reihenfolge ihrer Protonenresonanzen im ^1H -NMR-Spektrum zugeordnet. Demzufolge werden die Dubletts bei $\delta = 96.78$ ppm (161 Hz) dem 3-C, bei $\delta = 46.36$ ppm (162 Hz) den 2-C und 4-C

Gerüstkohlenstoffen zugewiesen. Die Brückenköpfe 1-C und 5-C des Bicyclus absorbieren bei $\delta = 40.25$ ppm und können anhand der $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante von 130 Hz identifiziert werden. Das zum Triplet aufgespaltene Signal bei $\delta = 30.67$ ppm (130 Hz) muß demnach den Kohlenstoffen 8-C und 9-C der Ethylenspanne zugeordnet werden.

Tab. 3.3.8: ^{13}C -NMR-Daten von Komplex **11** in C_6D_6 , 298 K

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	1J [Hz]
<u>C</u> O	224.31	s	-
<i>i</i> -C	138.72	s	-
<i>m</i> -C	131.10	d	159
<i>p</i> -C	128.23	d	158
<i>o</i> -C	127.76	d	159
3-C	96.78	d	161
6-C, 7-C	92.92	s	-
2-C, 4-C	46.36	d	162
1-C, 5-C	40.25	d	130
8-C, 9-C	30.67	t	130

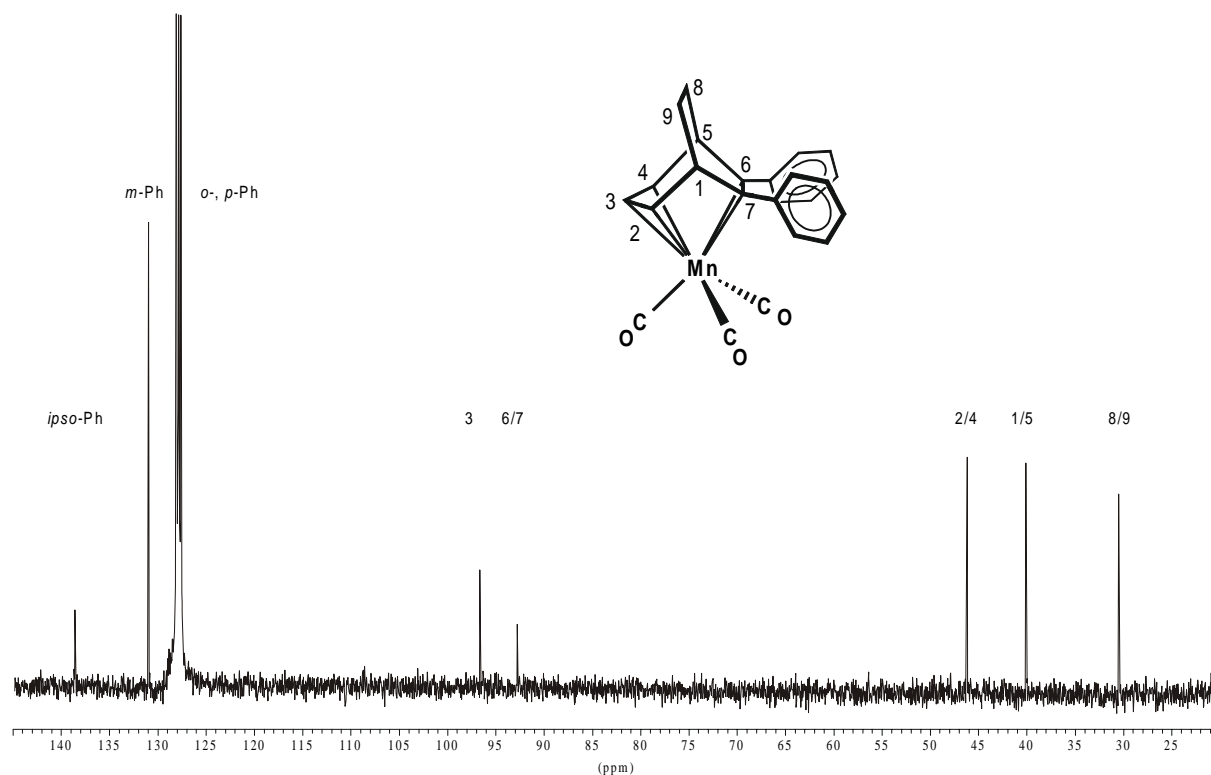


Abb. 3.3.8: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **11**

3.3.9 6-Phenyl-7-trimethylsilyl-4-(1'-phenyl-2'-trimethylsilyl-vinyl)bicyclo[3.2.2]-nona-2,6-dien (**12**)

Aus der Reaktionslösung der photochemischen Umsetzung von **1** mit dem Alkin **d** isoliert man nach HPL-chromatographischer Aufarbeitung als zweite Fraktion Produkt **12** als farbloses Öl. Das IR-Spektrum belegt die anhand der Farbe gewonnene Vermutung, daß es sich hierbei um eine Metall-freie Verbindung handelt. Im ¹³C-NMR-Spektrum lassen sich zwanzig separierte Signale registrieren, die noch teilweise die ursprüngliche Ligandenstruktur erkennen lassen. Ebenso zeigen sie die drei CC-Bindungsknüpfungen an.

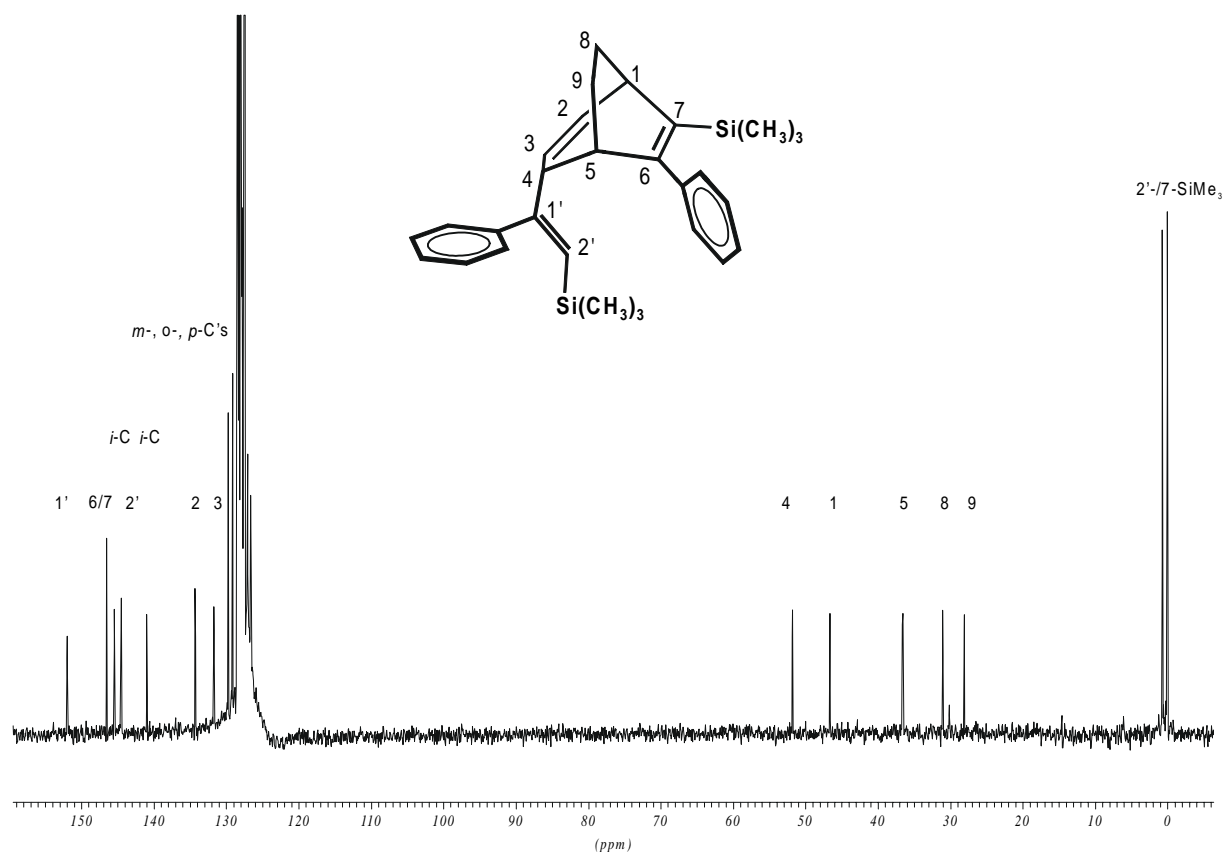
Auffällig dabei erscheinen die beiden zu höchstem Feld ($\delta = 0.05$ und 0.7 ppm) verschobenen Quartetts, die mit Kopplungskonstanten von $^1J = 119$ Hz den beiden Trimethylsilyl-Substituenten zugeordnet werden. Zwei Triplets im aliphatischen Bereich bei $\delta = 28.1$ und 31.0 ppm geben die Kohlenstoffe 8-C und 9-C der Verbindung wieder. Für die zu Dubletts aufgespaltenen Signale bei $\delta = 36.6$ und 46.6 ppm, mit typischen Kopplungskonstanten von 128 Hz bzw. 130 Hz, können die sp^3 -hybridisierten Brückenkopfkohlenstoffe 5-C und 1-C zugewiesen werden. Die Änderung des Hybridisierungszustandes von sp^2 nach sp^3 dieser Kohlenstoffe belegt die zweifache CC-Bindungsknüpfung an den ehemaligen Cycloheptadienylliganden. Als weiteren Verknüpfungspunkt wird der ebenfalls sp^3 -hybridisierte Kohlenstoff 4-C identifiziert, der bei $\delta = 52.8$ ppm als Dublett in Resonanz tritt. Die an diese Position addierte Vinyl-Einheit erkennt man an den Dubletts im Tieffeldbereich bei $\delta = 144.5$ ppm ($^1J = 149$ Hz, 2'-C) sowie dem Singulett bei $\delta = 151.9$ ppm (1'-C). Das Singulett zweifacher Intensität bei $\delta = 146.5$ ppm repräsentiert die beiden quartären Kohlenstoffe 6-C und 7-C des durch eine formale [5+2]-Cycloaddition an den Siebenring angelagerten Alkins **d**. Für die Kohlenstoffe 2-C und 3-C der freien Doppelbindung lassen sich zwei Dubletts mit Kopplungskonstanten von 153 Hz bzw. 155 Hz bei $\delta = 134.3$ und 131.7 ppm detektieren. Den Phenylgruppen der addierten Alkin-Einheiten können die beiden verbleibenden Singulets bei $\delta = 140.9$ und 145.4 ppm zugewiesen werden (*ipso*-C's) sowie die als Dubletts in Resonanz tretenden Signale im Bereich von $\delta = 126.6 - 129.7$ ppm. Eine eindeutige Zuordnung kann aufgrund von Signalüberlagerungen durch das Lösungsmittel nicht exakt vorgenommen werden.

Die gefundenen ¹³C-NMR-Daten bestätigen die bereits aus dem ¹H-NMR-Spektrum gewonnene Vermutung über die Bildung von 6-Phenyl-7-trimethylsilyl-4-(1'-phenyl-2'-trimethylsilyl-vinyl)bicyclo[3.2.2]nona-2,6-dien (**12**).

Tab. 3.3.9: ^{13}C -NMR-Daten von Komplex **12** in C_6D_6 , 298 K

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	1J [Hz]	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	1J [Hz]
1'-C	151.9	s	-	<i>o</i> -C	127.8	d	158
6-/7-C	146.5	s	-	<i>p</i> -C	127.0	d	*)
<i>i</i> -C	145.4	s	-	<i>p</i> -C	126.6	d	159
2'-C	144.5	d	149	4-C	51.8	d	122
<i>i</i> -C	140.9	s	-	1-C	46.6	d	130
2-C	134.3	d	153	5-C	36.6	d	128
3-C	131.7	d	155	8-C	31.0	t	127
<i>m</i> -C	129.7	d	158	9-C	28.1	t	127
<i>m</i> -C	129.1	d	*)	2'-Si(CH ₃) ₃	0.7	q	119
<i>o</i> -C	128.3	d	158	7-Si(CH ₃) ₃	0.05	q	119

*) aufgrund von Signalüberlagerungen nicht exakt bestimmbar

Abb. 3.3.9: Entkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **12**

3.3.10 Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6-trimethylsilyl-7-phenyl-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)-mangan (13)

Setzt man die Ausgangsverbindung **1** mit dem Alkin **d** um, so findet man neben der bereits beschriebenen Verbindung **12** nach HPL-chromatographischer Aufarbeitung eine weitere Verbindung, die durch eine formale [5+2]-Cycloaddition entsteht. Das ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung zeigt 15 Signale. Die drei Carbonylliganden werden durch ein breites Singulett bei $\delta = 224.84$ ppm wiedergegeben. Die zu den Phenylresten gehörenden Signale identifiziert man im für sie typischen Bereich bei $\delta = 140.48$ ppm für das *ipso*-C und zwischen $\delta = 130.29 - 127.48$ ppm als Dubletts mit ¹J_{CH}-Kopplungskonstanten von ca. 160 Hz für die *meta*-, *para*- und *ortho*-Phenylkohlenstoffe. Die quartären Kohlenstoffe 7-C und 6-C des bicyclischen Liganden treten als Singulett bei $\delta = 97.39$ und 79.03 ppm in Resonanz. Die Methin-Kohlenstoffe des koordinierten Enyl-Systems absorbieren bei $\delta = 95.33$ (161 Hz), 44.20 (171 Hz) und 42.82 (170 Hz) ppm, wobei dem zentralen Kohlenstoff 3-C das zu tiefsten Feld verschobene Signal zugewiesen wird. 2-C und 4-C ordnet man die beiden anderen Resonanzen zu. Mit ¹J_{CH}-Kopplungskonstanten von ca. 136 Hz findet man im ¹³C-NMR-Spektrum bei $\delta = 39.58$ und 34.62 ppm zwei weitere Dubletts, die den *sp*³-hybridisierten Brückenkohlenstoffen 1-C und 5-C zugerechnet werden. Die verbleibenden aliphatischen Kohlenstoffe 9- und 8-C treten als Triplett bei $\delta = 31.13$ (128 Hz) und 30.19 (127 Hz) in Resonanz. Erwartungsgemäß findet man im Hochfeldbereich des Spektrums für den am 6-C befindlichen Trimethylsilyl-Substituenten bei $\delta = 1.53$ ppm ein Quartett mit einer ¹J_{CH}-Kopplung von 120 Hz. Somit kann in Übereinstimmung mit den bereits gefundenen IR- und ¹H-NMR-Daten Komplex **13** als Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6-trimethylsilyl-7-phenyl-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan identifiziert werden.

Tab. 3.3.10: ¹³C-NMR-Daten von Komplex **13** in C₆D₆, 298 K

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	¹ J [Hz]	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	¹ J [Hz]
<u>C</u> O	224.84	s	-	2-C	44.20	d	171
<i>i</i> -Ph	140.48	s	-	4-C	42.82	d	170
<i>m</i> -Ph	130.29	d	157	1-C	39.58	d	136
<i>p</i> -Ph	127.79	d	161	5-C	34.62	d	138
<i>o</i> -Ph	127.48	d	160	9-C	31.13	t	128
7-C	97.39	s	-	8-C	30.19	t	127
3-C	95.44	d	161	6-Si(<u>C</u> H ₃) ₃)	1.53	q	120
6-C	79.03	s	-				

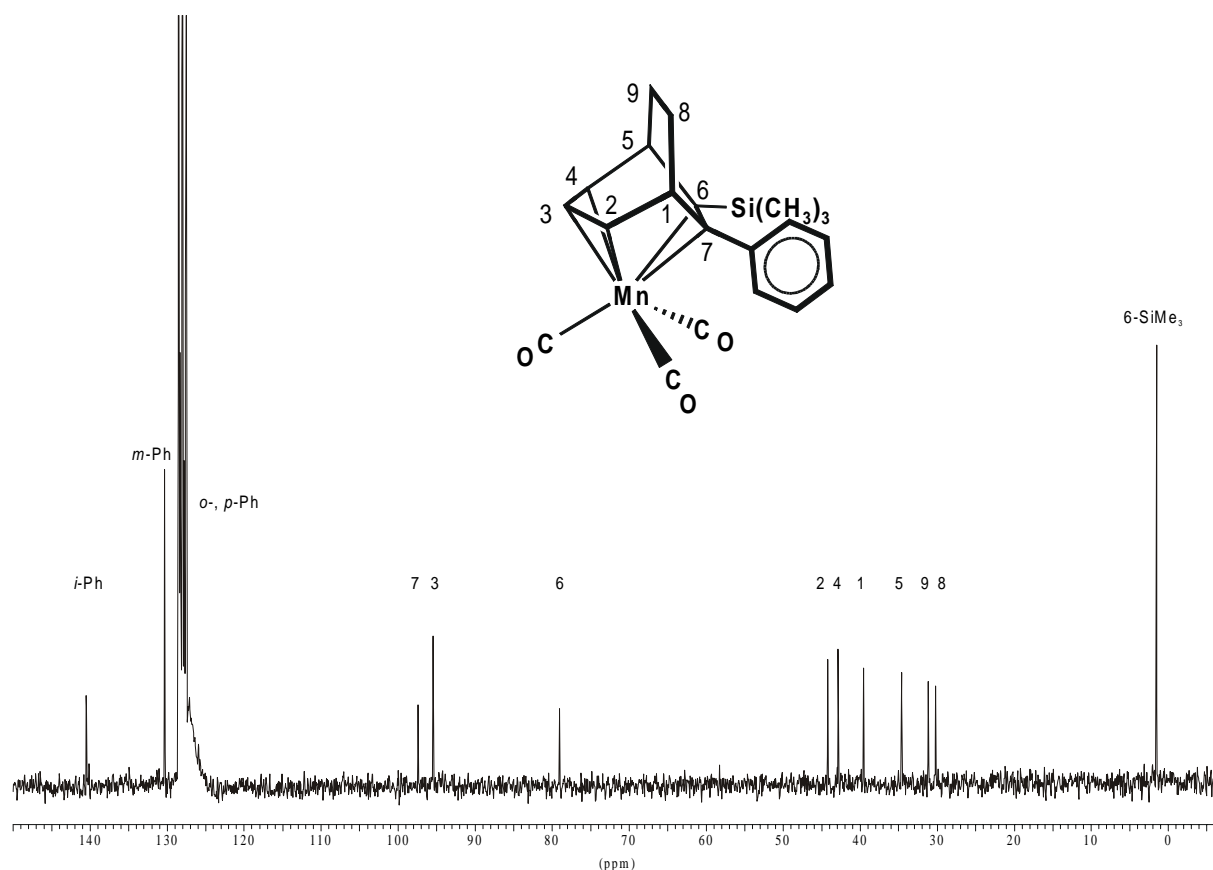


Abb. 3.3.10: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **13** in C_6D_6 bei 298 K

3.3.11 Tricarbonyl $\{\eta^{2:2:1}$ -6-phenyl-7-trimethylsilyl-4-(1'-phenyl-2'-trimethylsilyl-vinylen-carbonyl)bicyclo[3.2.2]nona-2,6-dien}mangan (**14**)

Ein sehr interessantes ^{13}C -NMR-Spektrum erhält man für die nach HPL-chromatographischer Aufarbeitung isolierte Verbindung **14**. Außer den drei Signalen der Carbonylliganden, die in dem für sie typischen Bereich von $\delta = 228.19$ bis 219.32 ppm zu erkennen sind, lassen sich einundzwanzig eindeutig separierte Signale im Spektrum finden. Erwartungsgemäß werden die zum Quartett aufgespaltenen Signale der Trimethylsilyl-Substituenten im Hochfeldbereich bei $\delta = 0.87$ und 1.87 ppm mit $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten von 119 Hz gefunden. Den beiden aliphatischen Methylenkohlenstoffen 8-C und 9-C der Ethylenspanne weist man die zu Triplets aufgespaltenen Signale bei $\delta = 30.24$ und 26.55 ppm zu. Die durch CC-Bindungsknüpfungen veränderten Hybridisierungen der Kohlenstoffe 4-C, 1-C und 5-C lassen sich anhand der Kopplungskonstanten von ca. 130 Hz eindeutig nachweisen. Deren Resonanzsignale treten im Spektrum als Dubletts bei $\delta = 65.97$, 47.88 und 39.62 ppm auf. Die Dubletts im olefinischen Bereich bei $\delta = 114.30$ (157 Hz) und 89.32 (158 Hz) ppm,

repräsentieren die zwei koordinierten Kohlenstoffatome 2-C und 3-C des Liganden. Die quartären, sp^2 -hybridisierten 6-C und 7-C werden bei $\delta = 101.79$ ppm und 95.50 ppm als Singulets im Spektrum wiedergefunden. Für die Phenylsubstituenten lassen sich fünf Dubletts in dem für sie typischen Bereich detektieren. Deren Zuordnung und Kopplungskonstanten sind aus der *Tabelle 3.3.11* zu entnehmen. Zwei Singulets bei $\delta = 144.01$ und 154.94 ppm können den *ipso*-Kohlenstoffen der Phenyleinheiten zugeordnet werden. Die zu tiefen Feld verschobenen Resonanzen der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffe 1'-C und 2'-C des 1'-Phenyl-2'-trimethylsilyl-1'-vinyl-carbonyl-Substituenten werden im Spektrum durch zwei Singulets bei $\delta = 167.75$ und 160.84 ppm repräsentiert. Da es wie in der Verbindung **12** zu keiner zweiten CC-Verknüpfung zwischen dem Bicyclus und der in 4-Position addierten Vinyleneinheit kommt, ist für die Absättigung des Mangans eine CO-Insertion anzunehmen. Dieser Einschub kann durch das Singulett bei $\delta = 193.48$ ppm nachgewiesen werden.

Tab. 3.3.11: ¹³C-NMR-Daten von Komplex **14** in CD₂Cl₂, 298 K

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	¹ J [Hz]	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	¹ J [Hz]
<u>C</u> O	227.95	s	-	<i>p</i> -C	124.17	d	159
<u>C</u> O	221.31	s	-	2-C	114.30	d	157
<u>C</u> O	219.34	s	-	6-C	101.79	s	-
<u>C</u> O ins.	193.48	s	-	7-C	95.50	s	-
1'-C	167.75	s	-	3-C	89.32	d	158
2'-C	160.84	s	-	4-C	65.97	d	129
<i>i</i> -C	154.94	s	-	1-C	47.88	d	132
<i>i</i> -C	144.01	s	-	5-C	39.62	d	134
<i>o</i> -C	128.45	d	157	8-C	30.24	t	131
<i>o</i> -C	128.35	d	157	9-C	26.55	t	127
<i>m</i> -C	127.81	d	159	7-Si(CH ₃) ₃	1.87	q	119
<i>p</i> -C	125.75	d	158	2'-Si(CH ₃) ₃	0.87	q	119

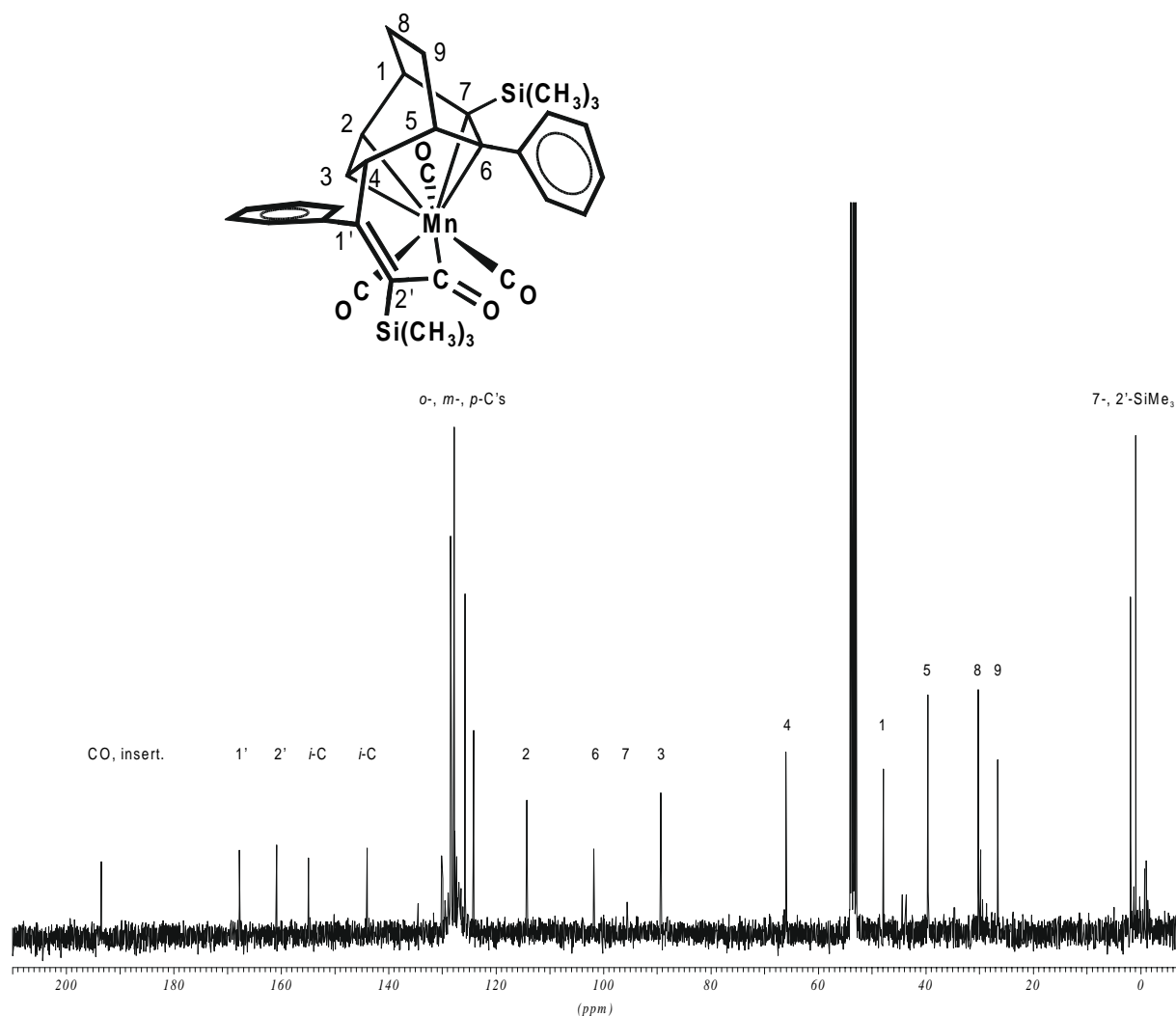


Abb. 3.3.11: ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes **14** in CD_2Cl_2 bei 298 K

3.3.12 Tricarbonyl $\{\eta^5\text{-6-(2'-phenyl-vinyl)-2,4-cycloheptadien-1-yl}\}$ mangan (**15**)

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **15** zeigt mit dem bereits unter 3.3.7 beschriebenen Spektrum von Tricarbonyl $\{\eta^5\text{-6-(1',2'-diphenylvinyl)-2,4-cycloheptadien-1-yl}\}$ mangan (**10**) große Ähnlichkeiten. Insgesamt lassen sich fünfzehn gut getrennte Signale erkennen. Die drei Carbonylliganden ergeben bei $\delta = 223.37$ ppm ein breites Singulett. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome des Phenylsubstituenten erscheinen im protonengekoppelten Spektrum als Singulett bei $\delta = 137.43$ ppm für das *ipso*-Kohlenstoffatom sowie als Dubletts zwischen $\delta = 128.80 - 126.54$ ppm für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Kohlenstoffatome mit den für sie typischen $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten von ca. 160 Hz. Die beiden Dubletts bei $\delta = 133.30$ und 129.76 ppm sind den Kohlenstoffatomen 1'-C und 2'-C der freien Doppelbindung zuzuordnen.

Diese Resonanzen belegen auch, daß eine einzelne Bindungsknüpfung mit anschließendem 1,8-H-Shift zwischen dem Cycloheptadienylliganden und dem Alkin stattgefunden haben muß. Die restlichen sieben Signale können dem ursprünglichen organischen Liganden zugeordnet werden. Dabei erscheinen die fünf an das Mangan koordinierten *sp*²-Methinkohlenstoffe 3-C, 2-C, 4-C, 1-C und 5-C in dem erwarteten Bereich von $\delta = 99.58, 97.79, 91.54, 81.5$ und 80.25 ppm. Die *sp*³-hybridisierten C-Atome 7-C und 6-C treten bei $\delta = 46.47$ und 41.08 ppm in Form eines Triplets bzw. Dubletts mit ¹J_{CH}-Kopplungskonstanten von 128 bzw. 129 Hz in Resonanz.

Tab. 3.3.12: ¹³C-NMR-Daten von Komplex **15** in C₆D₆, 298 K

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	¹ J [Hz]
<u>C</u> O	223.37	s, br	-
<i>i</i> -C	137.43	s	-
1'-C	133.30	d	155
2'-C	129.76	d	155
<i>o</i> -C	128.80	d	161
<i>m</i> -C	127.58	d	*)
<i>p</i> -C	126.54	d	*)
3-C	99.58	d	162
2-C	97.79	d	160
4-C	91.54	d	168
1-C	81.51	d	154
5-C	80.25	d	153
7-C	46.47	t	128
6-C	41.08	d	129

*) wegen Signalüberlagerung mit dem Lösungsmittel nicht exakt bestimmbar.

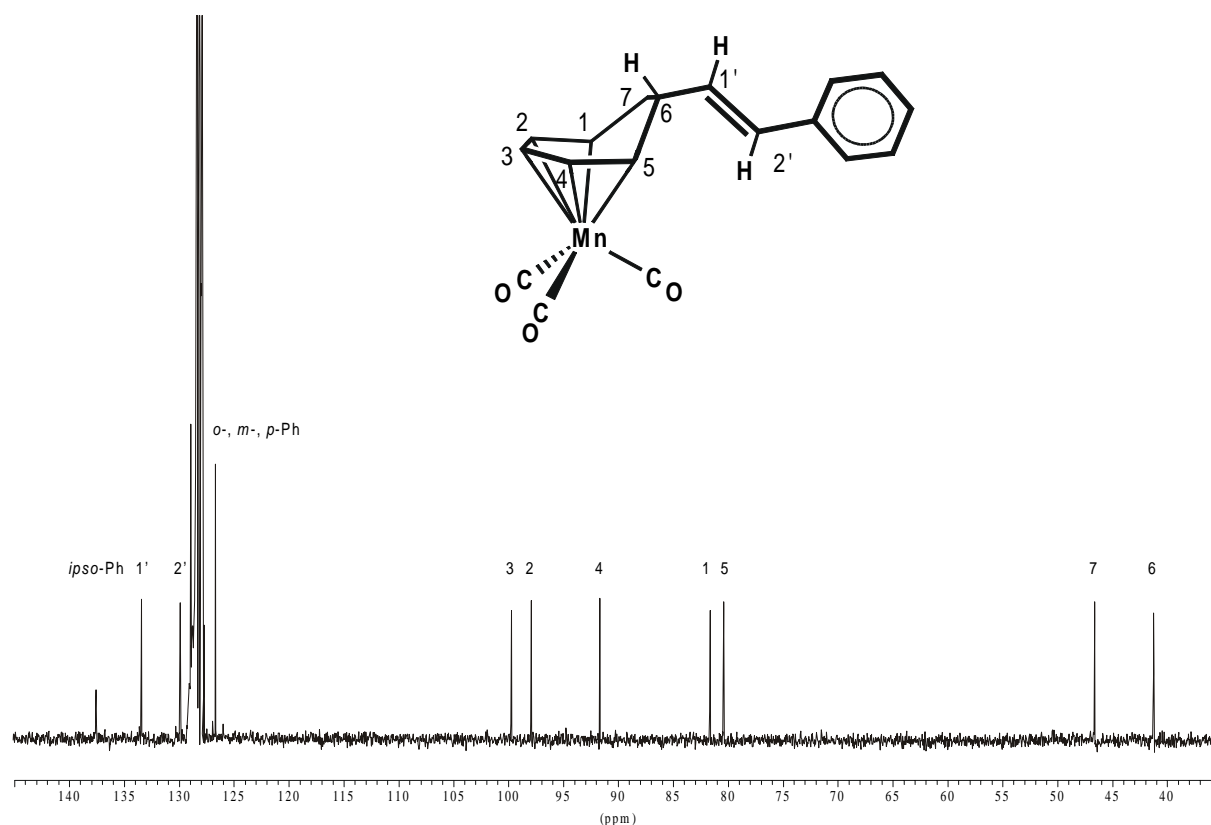


Abb. 3.3.12: entkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **15**, 298 K

3.3.13 Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -2,11-diphenyl-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl)-mangan (**16**)

Das entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **16** zeigt für den organischen Liganden neunzehn Signale. Die Resonanzen der Carbonylliganden treten als Singulett mit relativ geringer Intensität bei $\delta = 229.28$, 223.86 und 212.82 ppm auf.

Die Signale der Kohlenstoffatome des dem Mangan zugewandten Phenylrings sind aufgrund der Entschirmung durch die elektronische Umgebung des Metalls im Vergleich zu den Resonanzen des zweiten Phenylrings zu tieferem Feld verschoben. Den Signalen bei $\delta = 153.44$ (s), 128.88 , 128.36 und 123.25 ppm werden daher das *ipso*-, die *ortho*-, und *meta*- sowie das *para*- Kohlenstoffatom des dem Mangan zugewandten Phenylsubstituenten zugeordnet. Für das *ipso*-, die *ortho*-, das *meta*- sowie das *para*-Kohlenstoffatom des am 11-C gebundenen Phenylrings findet man die Signale bei $\delta = 134.67$, 128.46 , 128.11 und 128.60 ppm. Aufgrund der für sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome typischen $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten können die Resonanzen bei $\delta = 82.79$, 72.08 und 60.78 ppm den Atomen 5-C (d, 158 Hz), 6-C (d, 161 Hz) und 3-C (d, 170 Hz) zugewiesen werden. Das verbleibende sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom 2-C trägt kein Proton, tritt daher als Singulett

bei $\delta = 97.18$ ppm in Resonanz und kann so von den vorherigen drei Signalen unterschieden werden. Die folgenden sechs Signale treten jeweils als Dublett auf und weisen für sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome typische Kopplungskonstanten auf. Dabei entfallen die ersten Resonanzen auf die Brückenkopfatome 7-C und 10-C. Die nächsten Signale, welche bei $\delta = 43.39$ (d, 131 Hz) und 40.64 ppm (d, 132 Hz) gefunden werden, müssen 1-C und 4-C zugeordnet werden. Sie können von den Resonanzen der Brückenkohlenstoffatome 8-C und 9-C unterschieden werden, da diese als Triplets bei $\delta = 24.76$ (125 Hz) und 18.47 (127 Hz) ppm in Resonanz treten. Das letzte Signal bei $\delta = -12.25$ ppm entfällt somit auf das an das Mangan η^1 -koordinierte Kohlenstoffatom 11-C.

Tab. 3.3.13: ¹³C-NMR-Daten von Komplex **16** in C₆D₆, 298 K

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	¹ J [Hz]	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	¹ J [Hz]
<u>C</u> O	229.28	s	-	2-C	97.18	s	-
<u>C</u> O	223.86	s	-	5-C	82.79	d	158
<u>C</u> O	212.82	s	-	6-C	72.08	d	161
<i>i</i> -C/2-Ph	153.44	s	-	3-C	60.78	d	170
<i>i</i> -C/11-Ph	134.67	s	-	7-C	48.31	d	137
<i>o</i> -C/2-Ph	128.88	d	161	10-C	46.57	d	137
<i>p</i> -C/11-Ph	128.60	d	161	1-C	43.39	d	131
<i>o</i> -C/11-Ph	128.46	d	157	4-C	40.64	d	132
<i>m</i> -C/2-Ph	128.36	d	156	8-C	24.76	t	125
<i>m</i> -C/11-Ph	128.11	d	158	9-C	18.47	t	127
<i>p</i> -C/2-Ph	123.25	d	159	11-C	-12.25	s	-

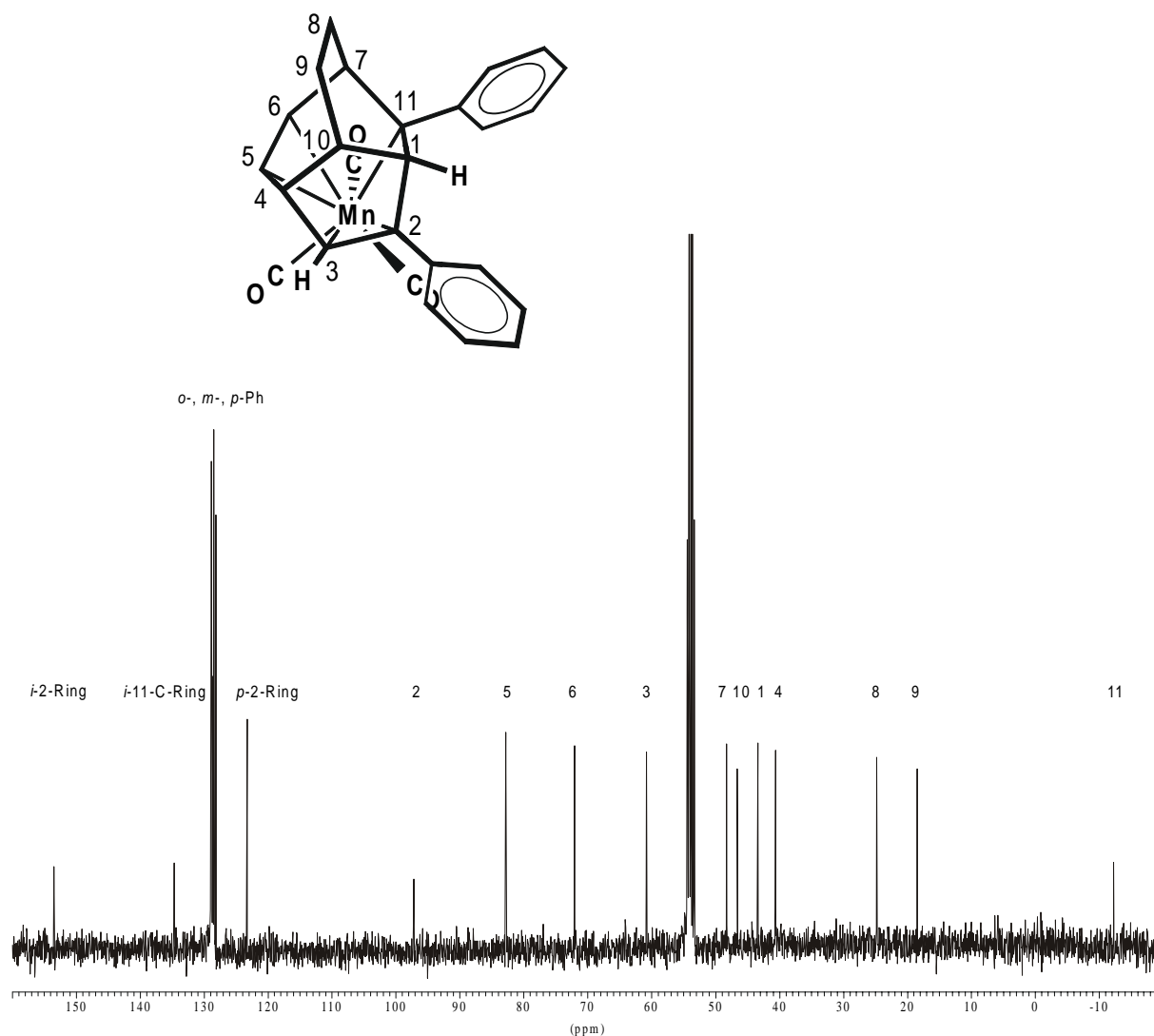


Abb. 3.3.13: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **16** in C_6D_6 bei 298 K

3.3.14 Tricarbonyl $\{\eta^{2:2:1}$ -2,11-bis(trimethylsilyl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl)mangan (**17**)

Komplex **17**, der aus der photochemischen Umsetzung von Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan **1** mit dem Alkin **f** entsteht, zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum außer den drei verbreiterten Singulets der Carbonylliganden bei $\delta = 228.74$, 228.35 und 211.64 ppm dreizehn Absorptionen für die chemisch unterschiedliche Kohlenstoffatome. Das durch die direkte Koordination an das Manganatom zu höchstem Feld verschobene Signal des quartären Kohlenstoffatoms 11-C tritt bei $\delta = -14.82$ ppm in Resonanz. Die zum Quartett aufgespaltenen Signale bei $\delta = -0.07$ und 1.36 ppm mit $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten von ca. 120 Hz werden den Trimethylsilyl-Substituenten an 11- und 2-Position des neu gebildeten Liganden zugeordnet. Die zwei in Form von Triplets erscheinenden Signale bei $\delta = 17.09$

und 28.22 ppm, können zweifelsfrei den sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffen 8- und 9-C der Ethylenspanne zugewiesen werden. Die Brückenkohlenstoffe 1-C, 10-C, 7-C und 4-C werden durch Übergänge bei $\delta = 36.46$ (136 Hz), 43.96 (127 Hz), 46.63 (142 Hz) und 47.25 (138 Hz) ppm repräsentiert. Die Größe der $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten und die Lage der chemischen Verschiebungen befinden sich in dem für sie typischen Bereich. Die Methinprotonen 3- und 5-C werden durch Dubletts bei $\delta = 61.45$ und 65.26 ppm identifiziert. Die Größe der Kopplungskonstanten von 171 und 161 Hz weist auf eine sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffe hin. Das Singulett bei $\delta = 75.65$ ppm muß dem quartären Kohlenstoff 2-C der koordinieren Doppelbindung zugewiesen werden. Zu tiefen Feld verschoben, $\delta = 78.79$ ppm, absorbiert 6-C, das mit einer $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten von 158 Hz zum Dublett aufgespalten ist. Somit findet man den durch IR- und ^1H -NMR-Daten entwickelten Strukturvorschlag für die Verbindung **17** durch die gefundenen ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten bestätigt.

Tab. 3.3.14: ^{13}C -NMR-Daten von Komplex **17** in C_6D_6 , 298 K

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	1J [Hz]	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	1J [Hz]
<u>C</u> O	228.74	s	-	7-C	46.63	d	142
<u>C</u> O	228.35	s	-	10-C	43.96	d	127
<u>C</u> O	211.64	s	-	1-C	36.46	d	136
6-C	78.79	d	158	9-C	28.22	t	128
2-C	75.65	s	-	8-C	17.09	t	129
5-C	65.26	d	161	2-Si(<u>C</u> H ₃) ₃	1.36	q	118
3-C	61.45	d	171	11-Si(<u>C</u> H ₃) ₃	- 0.07	q	120
4-C	47.25	d	138	11-C	- 14.82	s	-

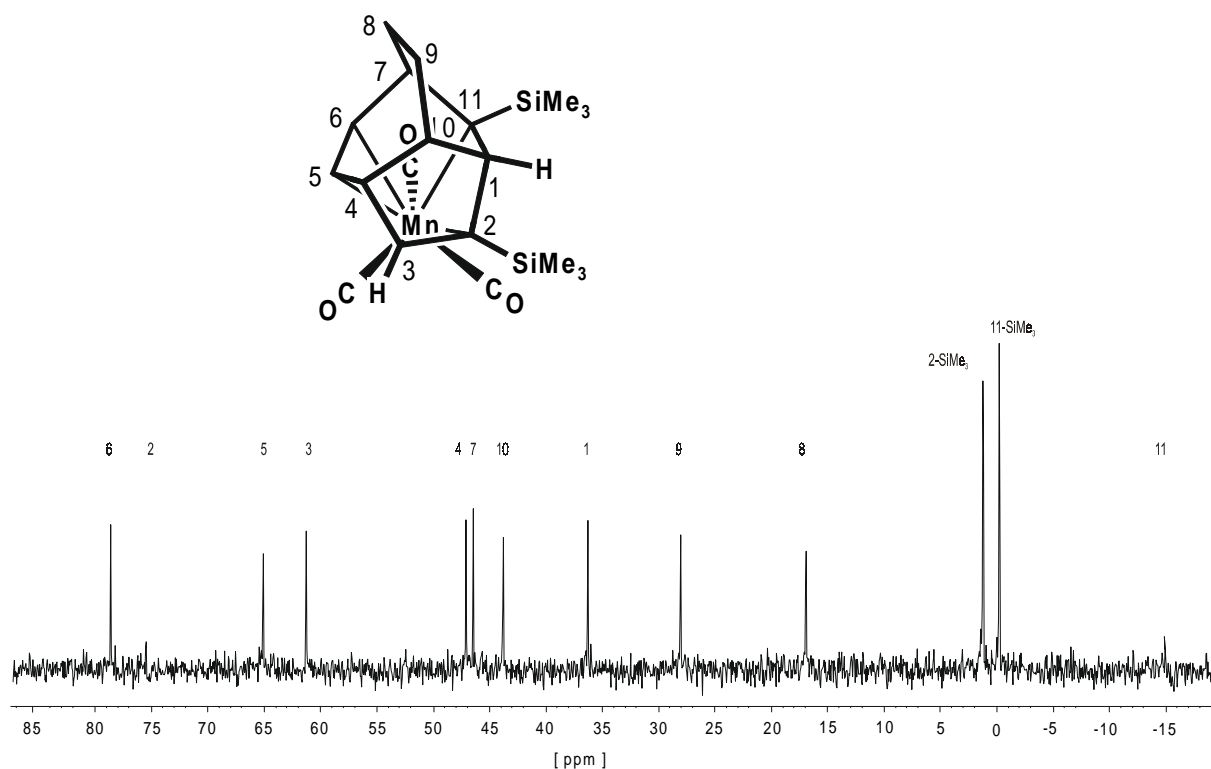


Abb. 3.3.14: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **17** in C_6D_6 bei 298 K

3.3.15 Tricarbonyl $\{\eta^{2:2:1}$ -2,11-bis(*tert*-butyl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]*undeca*-2,5-dien-11-yl}mangan (**18**)

Für das aus der Reaktion von Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan **1** und *tert*-Butylacetylen (**g**) entstehende Produkt **18** findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum außer den drei Singulets der Carbonylliganden bei $\delta = 229.44$, 229.15 und 211.43 ppm vierzehn weitere Signale. Das bei höchstem Feld auftretende Singulett, $\delta = -2.97$ ppm, wird dem direkt an das Mangan η^1 -koordinierte 11-C zugeordnet. Im typischen Bereich von $\delta = 18.25$ bzw. 29.42 ppm liegen die zum Triplet aufgespaltenen Signale der Methylenkohlenstoffe 9-C und 8-C der Ethylenspanne. Für die Methylgruppen der *tert*-Butyleinheiten an 2- bzw. 11-C wird ein Quartett bei $\delta = 31.72$ (125 Hz) ppm gefunden. Die zu diesen Substituenten gehörenden quartären Kohlenstoffe 11-C(CH₃)₃ und 2-C(CH₃)₃ treten als Singulets bei $\delta = 36.60$ und 39.94 ppm in Resonanz. Das mit $^1J_{\text{CH}} = 135$ Hz zum Dublett aufgespaltenes Signal bei $\delta = 35.89$ ppm wird 1-C zugewiesen. Die Brückenkopfatome 7- und 10-C liegen bei $\delta = 44.48$ und 44.60 ppm so dicht beieinander, daß eine exakte Unterscheidung nicht gelingt. Das sp^3 -hybridisierte Methinkohlenstoffatom 4-C tritt bei $\delta = 47.79$ ppm als Dublett mit einer $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten von 134 Hz auf. Die in Form von Dubletts in Resonanz tretenden

Signale $\delta = 54.50$, 66.55 und 78.52 ppm werden den sp^2 -hybridisierten, an das Mangan koordinierten Methinkohlenstoffe 3-C, 5-C und 6-C zugewiesen. Das am stärksten entschirmte Gerüstkohlenstoffatom tritt bei $\delta = 102.89$ ppm als Singulett in Resonanz und wird dem quartären 2-C zugeordnet. Somit wird der anhand der IR- und ^1H -NMR-Spektren entwickelte erhaltene Konstitutionsvorschlag (Abb. 3.3.15) durch die ^{13}C -NMR-Daten bestätigt.

Tab. 3.3.15: ^{13}C -NMR-Daten der Verbindung **18**

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	1J [Hz]	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	1J [Hz]
$\underline{\text{C}}\text{O}$	229.44	s	-	7-/10-C	44.48	d	127
$\underline{\text{C}}\text{O}$	229.15	s	-	2- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	39.94	s	-
$\underline{\text{C}}\text{O}$	211.43	s	-	11- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	36.60	s	-
2-C	102.89	s	-	1-C	35.89	d	135
6-C	78.52	d	161	2-/11- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	31.72	q	125
5-C	66.55	d	162	8-C	29.42	t	126
3-C	54.40	d	168	9-C	18.25	t	127
4-C	47.79	d	134	11-C	-2.97	s	-
7-/10-C	44.60	d	127				

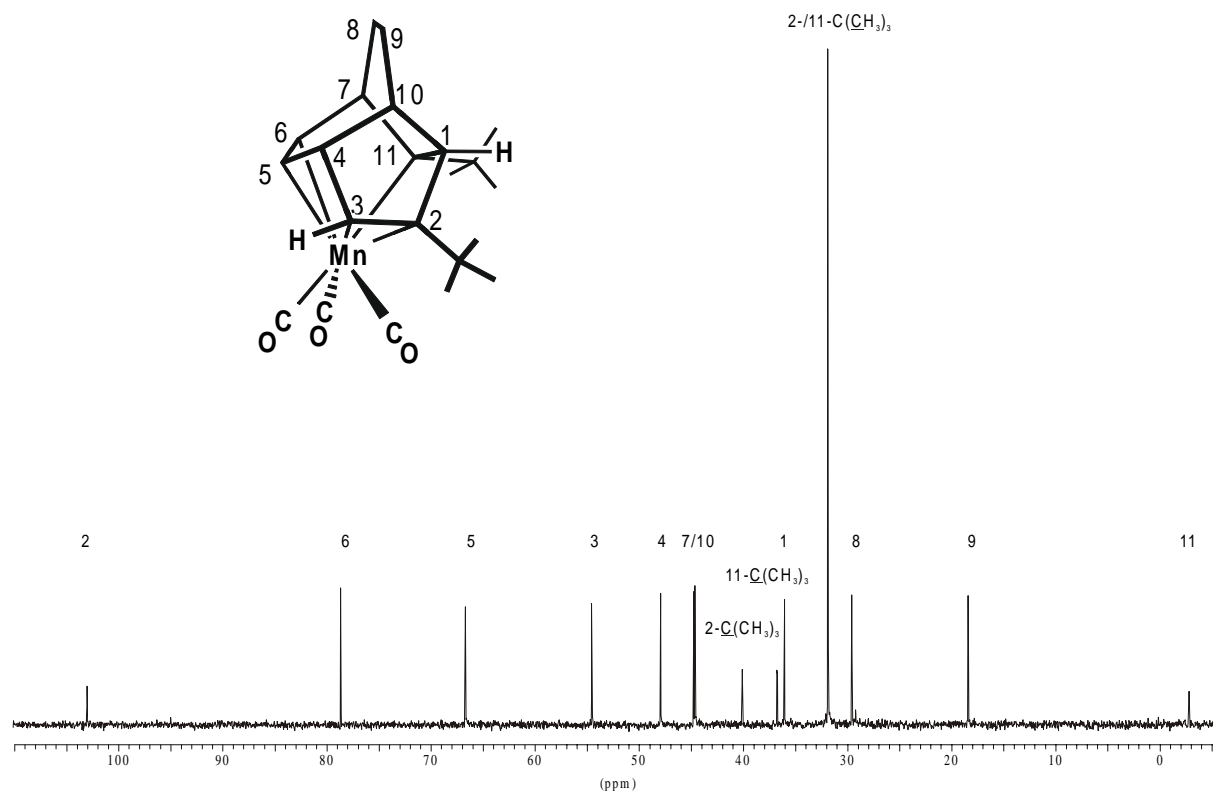


Abb. 3.3.15: entkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **18**, 298 K

3.3.16 Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6-ethoxy-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan (19)

Das entkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum des Komplexes **19** zeigt für den organischen Liganden elf Signale. Im gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum treten die Carbonylliganden als breite Signale bei $\delta = 227.65$, 223.81 und 223.25 ppm in Resonanz. Daran schließt sich ein Singulett bei $\delta = 136.42$ ppm an, welches 6-C zugeordnet werden kann, da dieses Atom das einzige quartäre Gerüstkohlenstoffatom darstellt. Das Dublett, das bei $\delta = 94.50$ ppm mit einer ¹J_{CH}-Kopplungskonstanten von 161 Hz gefunden wird, kann dem Kohlenstoffatom 3-C zugeordnet werden. Diese deutliche Tieffeldverschiebung ist aufgrund der beiden benachbarten, sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome 2-C und 4-C zu erklären. Alle verbleibenden sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome (2-C, 4-C, 7-C) des organischen Liganden treten als Dubletts bei $\delta = 50.11$, 42.29 und 38.49 ppm mit den erwarteten ¹J_{CH}-Kopplungskonstanten von etwa 160 Hz in Resonanz. Das Signal des 7-C ist dabei aufgrund des induktiven Effekts des "etherischen" Sauerstoffatoms zu höherem Feld verschoben. Die Brückenkopfatome 5-C und 1-C werden im Spektrum ebenfalls als Dubletts bei $\delta = 34.88$ und 32.59 ppm gefunden. Die ermittelten Kopplungskonstanten von ¹J_{CH} = 137 bzw. 135 Hz weisen sie als sp³-hybridisierte Kohlenstoffatome aus. Von diesen beiden Signalen können die Resonanzen der letzten beiden Gerüstkohlenstoffatome 8-C und 9-C aufgrund ihrer Aufspaltungsmuster als Triplets bei $\delta = 32.19$ und 30.97 ppm unterschieden werden. Der Methylkohlenstoff 11-C des Ethoxy-substituenten tritt bei $\delta = 13.6$ ppm (¹J_{CH} = 127 Hz) als Quartett, der Methylenkohlenstoff 10-C bei $\delta = 62.12$ ppm mit einer ¹J_{CH}-Kopplungskonstanten von 145 Hz als Triplett in Resonanz.

Tab. 3.3.16: ¹³C-NMR-Daten von Komplex **19** in C₆D₆, 298 K

Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	¹ J [Hz]	Zuordnung	δ [ppm]	Signalform	¹ J [Hz]
<u>CO</u>	227.65	s	-	4-C	42.29	d	167
<u>CO</u>	223.81	s	-	7-C	38.49	d	164
<u>CO</u>	223.25	s	-	5-C	34.88	d	137
6-C	136.42	s	-	1-C	32.59	d	135
3-C	94.50	d	161	8-C	31.19	t	127
10-C	62.12	t	145	9-C	30.97	t	129
2-C	50.11	d	159	11-C	13.61	t	127

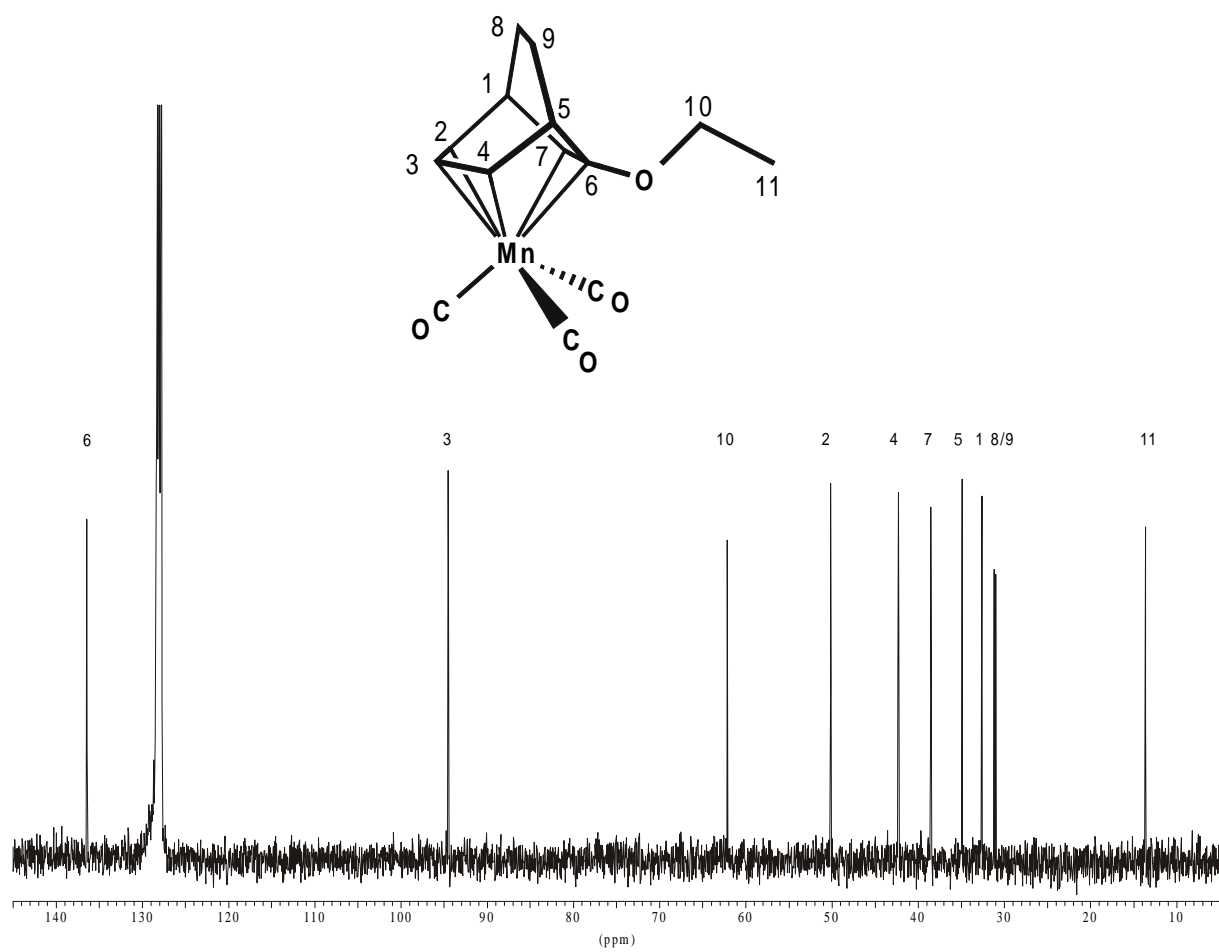


Abb. 3.3.16: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **19** in C_6D_6 bei 298 K

3.4 Molekül- und Kristallstrukturanalyse

3.4.1 Die Molekülstruktur von Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetramethyl-9-(2'-buten-2'-yl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl}mangan (5)

Bei der photochemischen Umsetzung von **1** mit 2-Butin (**a**) kann Verbindung **5** nach HPL-chromatographischer Aufarbeitung in Form gelber Kristalle aus der Reaktionslösung gewonnen werden. Die vollständige Strukturaufklärung des entstandenen Komplexes **5** gelingt mit Hilfe einer Einkristallstrukturanalyse.

[Mn($\eta^{2:2:1}$ -C₁₃H₉{CH₃}₆(CO)₃] (**5**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ mit den Zellkonstanten $a = 7.689(2) \text{ \AA}$, $b = 25.617(5) \text{ \AA}$, $c = 10.380(2) \text{ \AA}$, $\beta = 100.93(3)^\circ$. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in den Tabellen 3.4.1 und 3.4.2 wiedergegeben. Die Lageparameter, isotrope Temperaturfaktoren und Daten sowie weitere Bindungslängen und Bindungswinkel zur Kristallstrukturbestimmung sind in den Tabellen 8.1-5 (Anhang ab Seite 147) angegeben.

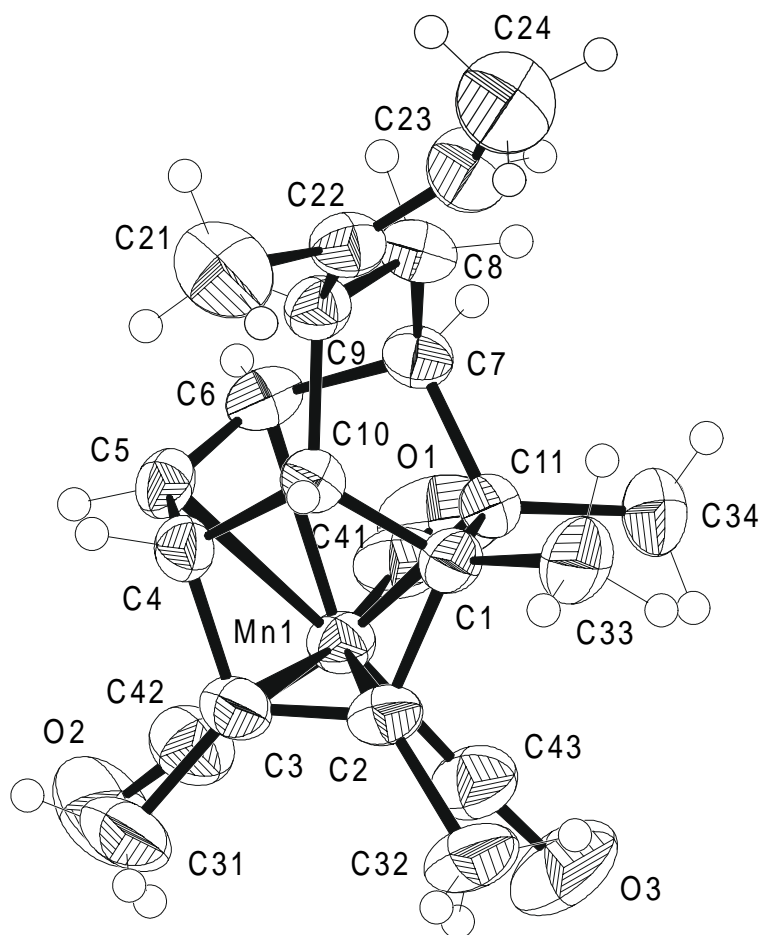


Abb. 3.4.1: Kristallstruktur von **5**, DIAMOND-Thermoelipsoiden-Plot ^[100]

Aus der Kristallstrukturanalyse der Verbindung **5** läßt sich erkennen, daß sich an den ursprünglichen Cycloheptadienylliganden drei 2-Butin-Einheiten angelagert haben. Die Koordination des neu dargestellten Liganden an das Tricarbonyl-Mangan-Fragment erfolgt über die Doppelbindungen C2–C3, C5–C6 sowie dem Kohlenstoffatom C11.

Das um den Mangankern definierte Koordinationspolyeder kann als verzerrt oktaedrisch angesehen werden. Dabei besetzt der organische Ligand formal drei faciale Positionen, definiert durch die Mittelpunkte der koordinierten Doppelbindungen M1 (C2–C3) und M2 (C5–C6) sowie durch das σ -gebundene Kohlenstoff C11. Die drei Kohlenstoffatome C41, C42 und C43 der Carbonylgruppen belegen die restlichen Ecken des Polyeders. Der Mittelpunkt M2 der Doppelbindung C5–C6, das Kohlenstoff C11 sowie die Carbonylkohlenstoffe C42 und C43 spannen die Ebene E1 auf (RMSD 0.0501 Å), von der Mangan nur 0.011 Å entfernt ist und somit nur geringfügig aus dieser Ebene heraus steht. Dies wird weiterhin durch die Summe der Winkel M2–Mn–C11 (73.35°), C11–Mn–C43 (95.13°), C43–Mn–C42 (92.69°) und C42–Mn–M2 (98.97°), die 360.1° beträgt, bestätigt. Zudem erkennt man eine Verlagerung des Manganatoms aus dem Schwerpunkt S1 dieser Ebene um 0.25 Å in Richtung der Carbonylliganden. Die Achse M1–Mn1–C41 schneidet diese Ebene in einem Winkel von 81.6°. Sie ist damit um 8.4° aus der idealen Position geneigt. Für die terminalen Carbonylgruppen können Winkel um 176° gefunden werden. Sie sind somit annähernd linear. Die Bindungsabstände zwischen dem Manganatom und den Kohlenstoffen C41, C42 und C43 betragen 1.78 – 1.83 Å, sie befinden sich im typischen Bereich terminaler Carbonylliganden^[86-91]. Legt man einen idealen Oktaeder zugrunde, so sollten die Carbonylliganden in einem Winkel von 90° vom Manganatom abgehen. Eine von diesem idealen Verhalten nur geringfügige Abweichung findet man für die Winkel C42–Mn1–C43 und C41–Mn1–C42 mit 92.7° und 91.9°. Hingegen ist der Winkel C41–Mn–C43 mit 84.7° etwas aus der optimalen Position entfernt.

Die an das Zentralatom gebundenen Kohlenstoffe C2, C3, C5, C6 sowie C11 liegen in guter Näherung in einer Ebene E2 (RMSD 0.0584 Å). Hiervon ist das Manganatom 1.52 Å entfernt. Betrachtet man sich die Bindungslängen zwischen dem Mangan und den koordinierten Kohlenstoffen der Doppelbindungen C2, C3, C5, C6 mit etwa 2.35 Å und dem σ -gebundenen C11 mit 2.14 Å, so liegen diese alle im erwarteten Bereich^[86-91].

Die Bindungsachse Mn1–M1 durchstößt die Ebene E3, die durch die Kohlenstoffe C1, C2, C3 und C4 aufgespannt wird (RMSD 0.0087 Å) in einem Winkel von 83.4°. Die Entfernung des Zentralatoms zu dieser Ebene E3 beträgt 2.26 Å. Die Abstände zwischen den Schwerpunkten der koordinierten Doppelbindungen M1 und M2 und dem Manganatom betragen 2.276(18)

und 2.226(21) Å. Eine bereits bekannte Tendenz zeigen die Bindungslängen der koordinierten Doppelbindungen C2–C3 und C5–C6. Sie sind im Gegensatz zu der freien Doppelbindung (C22–C23, 1.325(4) Å) mit 1.355(4) Å bzw. 1.345(3) Å leicht aufgeweitet. Alle übrigen CC-Einfachbindungen weisen mit etwa 1.55 Å keine Besonderheiten auf, auch können keine extremen Abweichungen in den Bindungswinkeln des Tricyclus gefunden werden, so daß von einem weitgehend spannungsfreien Liganden ausgegangen werden kann.

Tab. 3.4.1: Ausgewählte Bindungslängen von **5** [Å]

Mn1	–	C2	2.384(3)	C1	–	C11	1.547(3)
Mn1	–	C3	2.365(2)	C2	–	C3	1.355(4)
Mn1	–	C5	2.324(2)	C3	–	C4	1.525(3)
Mn1	–	C6	2.326(2)	C4	–	C5	1.508(4)
Mn1	–	C11	2.141(3)	C4	–	C10	1.542(4)
Mn1	–	C41	1.790(3)	C5	–	C6	1.345(3)
Mn1	–	C42	1.828(3)	C6	–	C7	1.532(4)
Mn1	–	C43	1.783(3)	C7	–	C8	1.515(3)
Mn1	–	M1	2.276(18)*	C7	–	C11	1.533(3)
Mn1	–	M2	2.226(21)*	C8	–	C9	1.530(3)
Mn1	–	S1	0.253(3)*	C9	–	C10	1.562(3)
C1	–	C2	1.545(4)	C9	–	C22	1.523(4)
C1	–	C10	1.538(3)	C22	–	C23	1.325(4)

* Die angegebenen Bindungslängen wurden mit DIAMOND 2.0 bestimmt ^[100]

Tab. 3.4.2: Ausgewählte Bindungswinkel von **5** [°]

M2	–	C11	–	C43	92.45(1)*	C2	–	Mn1	–	C3	33.2(1)
C11	–	C43	–	C42	91.49(1)*	C2	–	Mn1	–	C5	85.0(1)
C43	–	C42	–	M2	88.29(0)*	C3	–	Mn1	–	C5	62.4(1)
C42	–	M2	–	C11	87.49(1)*	C2	–	Mn1	–	C6	101.8(1)
M2	–	Mn1	–	C11	73.35(1)*	C3	–	Mn1	–	C6	91.1(1)
C11	–	Mn1	–	C43	95.13(1)	C5	–	Mn1	–	C6	33.6(1)
C43	–	Mn1	–	C42	92.69(1)	C2	–	Mn1	–	C11	63.9(1)
C42	–	Mn1	–	M2	98.97(1)*	C3	–	Mn1	–	C11	86.3(1)
Mn1	–	C41	–	O1	176.3(3)	C5	–	Mn1	–	C11	82.5(1)
Mn1	–	C42	–	O2	175.9(3)	C6	–	Mn1	–	C11	65.4(1)
Mn1	–	C43	–	O3	175.5(3)	C2	–	Mn1	–	C41	152.0(1)
C41	–	Mn1	–	C43	84.7(1)	C3	–	Mn1	–	C41	169.5(1)
C42	–	Mn1	–	C43	92.7(1)	C5	–	Mn1	–	C41	107.1(1)
C41	–	Mn1	–	C42	91.9(1)	C6	–	Mn1	–	C41	78.8(1)
C2	–	Mn1	–	C43	83.4(1)	C11	–	Mn1	–	C41	92.1(1)
C3	–	Mn1	–	C43	105.8(1)	C2	–	Mn1	–	C42	113.9(1)
C5	–	Mn1	–	C43	168.0(1)	C3	–	Mn1	–	C42	88.4(1)
C6	–	Mn1	–	C43	153.6(1)	C5	–	Mn1	–	C42	89.2(1)
C11	–	Mn1	–	C43	95.1(1)	C6	–	Mn1	–	C42	108.2(1)
C11	–	Mn1	–	C42	171.5(1)						

* Die angegebenen Bindungswinkel wurden geometrisch mit DIAMOND 2.0 bestimmt ^[100]

3.4.2 Die Molekülstruktur von Tricarbonyl[$\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,6,7,8,9,11-octamethyl-tricyclo-[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5,8-trien-11-yl]mangan (6)

Die vollständige Strukturaufklärung des bei der Umsetzung von **1** mit 2-Butin entstandenen Komplexes **6** gelingt mit Hilfe einer Einkristallstrukturanalyse.

[Mn($\eta^{2:2:1}$ -C₁₁H₃{CH₃})₈(CO)₃] (**6**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ mit den Zellkonstanten $a = 8.9331(18)$ Å, $b = 13.921(3)$ Å, $c = 16.059(3)$ Å, $\beta = 94.36(3)^\circ$. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in den Tabellen 3.4.3 und 3.4.4 wiedergegeben. Die Lageparameter, isotrope Temperaturfaktoren und Daten sowie alle Bindungslängen und Bindungswinkel zur Kristallstrukturbestimmung sind in Tabellen 8.6-10 (Anhang ab Seite 153) angegeben.

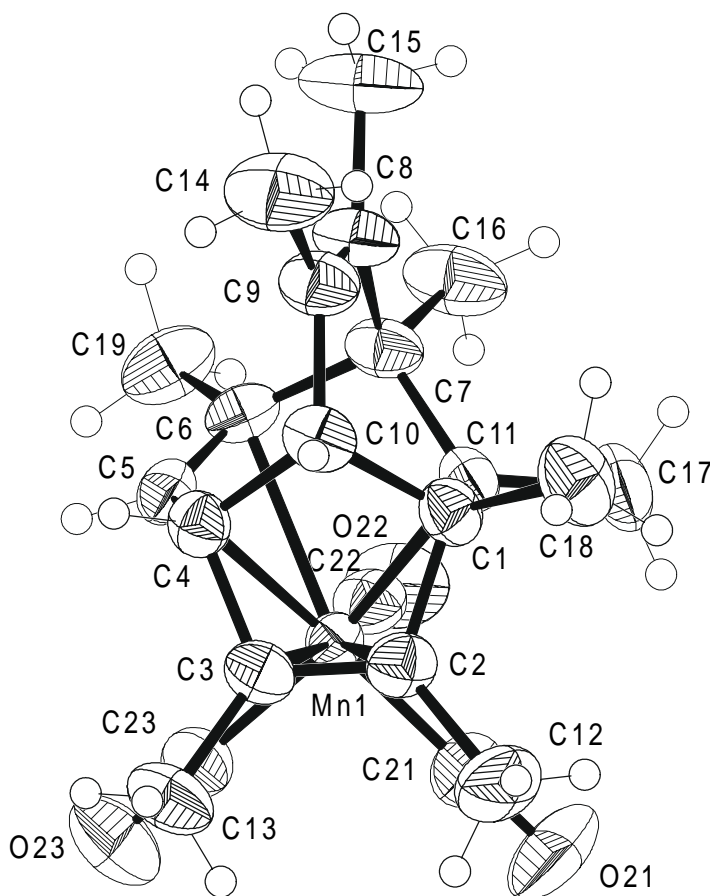


Abb. 3.4.2: Kristallstruktur von **6**, DIAMOND-Thermoelipsoiden-Plot ^[100]

Die Kristallstrukturanalyse des Komplexes **6** zeigt, daß die dargestellte Verbindung formal aus einer Tricarbonyl-Mangan-C₃H₃-Einheit sowie vier 2-Butin-Einheiten neu aufgebaut wurde. Die Koordination des Liganden an das Tricarbonyl-Mangan-Fragment erfolgt über die Doppelbindung C2–C3, C5–C6 sowie dem Kohlenstoffatom C11.

Die Koordinationssphäre der unsymmetrischen Verbindung **6** kann am Mangan als verzerrt oktaedrisch angesehen werden, wenn dem $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,6,7,8,9,11-Octamethyl-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5,8-trien-11-yl-Liganden durch die Mittelpunkte M1 der Doppelbindung C2–C3 und M2 (C5–C6) sowie dem Kohlenstoff C11 formal drei faciale Positionen im Koordinationspolyeder zugewiesen werden. Die restlichen Stellen belegen die Kohlenstoffe C21, C22 und C23 der Carbonylgruppen. Die Ebene E1 wird durch die Kohlenstoffe C11, C21, C23 sowie dem Mittelpunkt M2 definiert (RMSD 0.0526 Å). Die Summe der Winkel M2–Mn–C11 (72.3°), C11–Mn–C21 (96.7°), C21–Mn–C23 (92.2°) sowie C23–Mn–M2 (98.8°) beträgt 360°. Somit liegt das Zentralatom in der durch M2, C11, C21 und C23 aufgespannten Ebene, was durch den geringen Abstand des Mangans von 0.0145 Å zu dieser Ebene belegt wird, ist aber aus dem Schwerpunkt S1 dieser Ebene um etwa 0.23 Å in Richtung der drei Carbonylliganden verschoben. Die Achse M1–Mn–C22 schneidet die Ebene E1 in einen Winkel von 81.15° und ist somit um 8.85° aus der idealen Position geneigt.

Betrachtet man sich die Achse Mn1–M1, so schneidet diese die durch die Kohlenstoffe C1 – C4 aufgespannte Ebene E2 (RMSD 0.0051 Å) mit einem Winkel von 82.6°. Die Entfernung des Mangans zu dieser Ebene beträgt 2.259 Å.

Die Bindungsabstände zwischen dem Zentralatom und den Carbonylkohlenstoffatomen C21, C22 und C23 liegen mit 1.78 – 1.83 Å in dem für terminale Carbonylliganden typischen Bereich. Mit Winkeln von 175° an C21, C22 und C23 sind die Carbonylliganden annähernd linear. Ausgehend von einem idealen Oktaeder mit der allgemeinen Zusammensetzung M(η^n -L)(D)₃ (η^n -L = gebundener Ligand, D = Donor, Donor-Akzeptor-Ligand), zeigen die gefundenen Winkel der Carbonylliganden am Mangan für C21–Mn–C23 und C22–Mn–C23 mit nahezu 90° nur geringfügige Abweichungen vom idealen Oktaeder. Hingegen ist der Winkel C22–Mn–C21 mit 83.5° etwas aus der optimalen Position entfernt.

Für die koordinierten Kohlenstoffatome läßt sich die Ebene E3 definieren (RSMD 0.0573 Å). Das Manganatom ist von dieser Ebene mit 1.517 Å entfernt. Die Bindungslängen vom Mangan zu den koordinierenden Kohlenstoffen C2, C3, C5, C6 und C11 liegen mit 2.15 – 2.39 Å in dem für sie typischen Bereich ^[82-91].

Erwartungsgemäß sind die an das Zentralatom koordinierten Doppelbindungen C2–C3 mit 1.361(1) Å und C5–C6 mit 1.364(3) Å im Gegensatz zu der freien Doppelbindung C8–C9

(1.331(3) Å) geringfügig aufgeweitet. Die Abstände des Mangan zu den Schwerpunkten der koordinierten Doppelbindungen M1 und M2 betragen 2.279(5) und 2.225(10) Å. Die restlichen Bindungslängen und -winkel des Tricyclus weisen keine Besonderheiten auf, so daß von einem weitgehend spannungsfreien Liganden ausgegangen werden kann.

Tab. 3.4.3: Ausgewählte Bindungslängen von **6** [Å]

Mn1	–	C22	1.781(2)	C1	–	C10	1.543(3)
Mn1	–	C21	1.782(2)	C1	–	C11	1.548(3)
Mn1	–	C23	1.827(2)	C2	–	C3	1.361(3)
Mn1	–	C11	2.1559(18)	C3	–	C4	1.531(2)
Mn1	–	C6	2.3637(17)	C4	–	C5	1.506(3)
Mn1	–	C5	2.2907(16)	C4	–	C10	1.537(3)
Mn1	–	C3	2.3711(18)	C5	–	C6	1.364(3)
Mn1	–	C2	2.385(2)	C6	–	C7	1.543(3)
Mn1	–	M1	2.279(5)*	C7	–	C8	1.543(3)
Mn1	–	M2	2.225(10)*	C7	–	C11	1.574(3)
Mn1	–	S1	0.229(1)*	C8	–	C9	1.331(3)
C1	–	C2	1.538(3)	C9	–	C10	1.502(3)

* Die angegebenen Bindungslängen wurden mit DIAMOND 2.0 bestimmt ^[100]

Tab. 3.4.4: Ausgewählte Bindungswinkel von **6** [°]

C23	–	M2	–	C11	88.29(0)*	C21	–	Mn1	–	C23	92.25(1)*
M2	–	C11	–	C21	91.86(0)*	C23	–	Mn1	–	M2	98.83(1)*
C11	–	C21	–	C23	90.93(0)*	M1	–	Mn1	–	C22	168.46(1)*
C21	–	C23	–	M2	88.59(0)*	O21	–	C21	–	Mn1	175.2(2)
M2	–	Mn1	–	C11	72.33(0)*	O22	–	C22	–	Mn1	174.95(17)
C11	–	Mn1	–	C21	96.75(1)*	O23	–	C23	–	Mn1	175.36(19)
C22	–	Mn1	–	C21	83.55(10)	C5	–	Mn1	–	C6	34.04(6)
C22	–	Mn1	–	C23	90.50(9)	C22	–	Mn1	–	C3	171.69(8)
C21	–	Mn1	–	C23	92.25(10)	C21	–	Mn1	–	C3	104.64(9)
C22	–	Mn1	–	C11	94.17(8)	C23	–	Mn1	–	C3	87.78(8)
C21	–	Mn1	–	C11	96.75(9)	C11	–	Mn1	–	C3	86.38(7)
C23	–	Mn1	–	C11	170.27(8)	C5	–	Mn1	–	C3	62.95(7)
C22	–	Mn1	–	C5	108.90(8)	C6	–	Mn1	–	C3	92.39(6)
C21	–	Mn1	–	C5	167.48(9)	C22	–	Mn1	–	C2	152.68(8)
C23	–	Mn1	–	C5	89.00(8)	C21	–	Mn1	–	C2	82.45(9)
C11	–	Mn1	–	C5	81.42(7)	C23	–	Mn1	–	C2	113.36(8)
C22	–	Mn1	–	C6	80.39(7)	C11	–	Mn1	–	C2	64.46(7)
C21	–	Mn1	–	C6	154.26(8)	C5	–	Mn1	–	C2	85.62(7)
C23	–	Mn1	–	C6	107.80(8)	C6	–	Mn1	–	C2	103.24(7)
C11	–	Mn1	–	C6	64.72(7)	C3	–	Mn1	–	C2	33.26(7)

* Die angegebenen Bindungswinkel wurden geometrisch mit DIAMOND 2.0 bestimmt ^[100]

3.4.3 Die Molekülstruktur von Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-11-ethyliden-tricyclo-[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2-en-6-yl)mangan (7)

Die Umsetzung von **1** mit 3-Hexin liefert das 1:3-Addukt Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-11-ethyliden-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2-en-6-yl)mangan (**7**). Die exakte Strukturaufklärung gelingt mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse.

[Mn($\eta^{2:2:1}$ -C₁₂H₉{CH₃}{C₂H₅})₃(CO)₃] (**7**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Zellkonstanten $a = 13.011(3)$ Å, $b = 9.590(2)$ Å, $c = 16.396(3)$ Å, $\beta = 106.56(3)^\circ$. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 3.4.5 und 3.4.6 wiedergegeben. Die Lageparameter, isotrope Temperaturfaktoren und Daten sowie weitere Bindungswinkel und Bindungslängen zur Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 8.11-15 (Anhang ab Seite 159) angegeben.

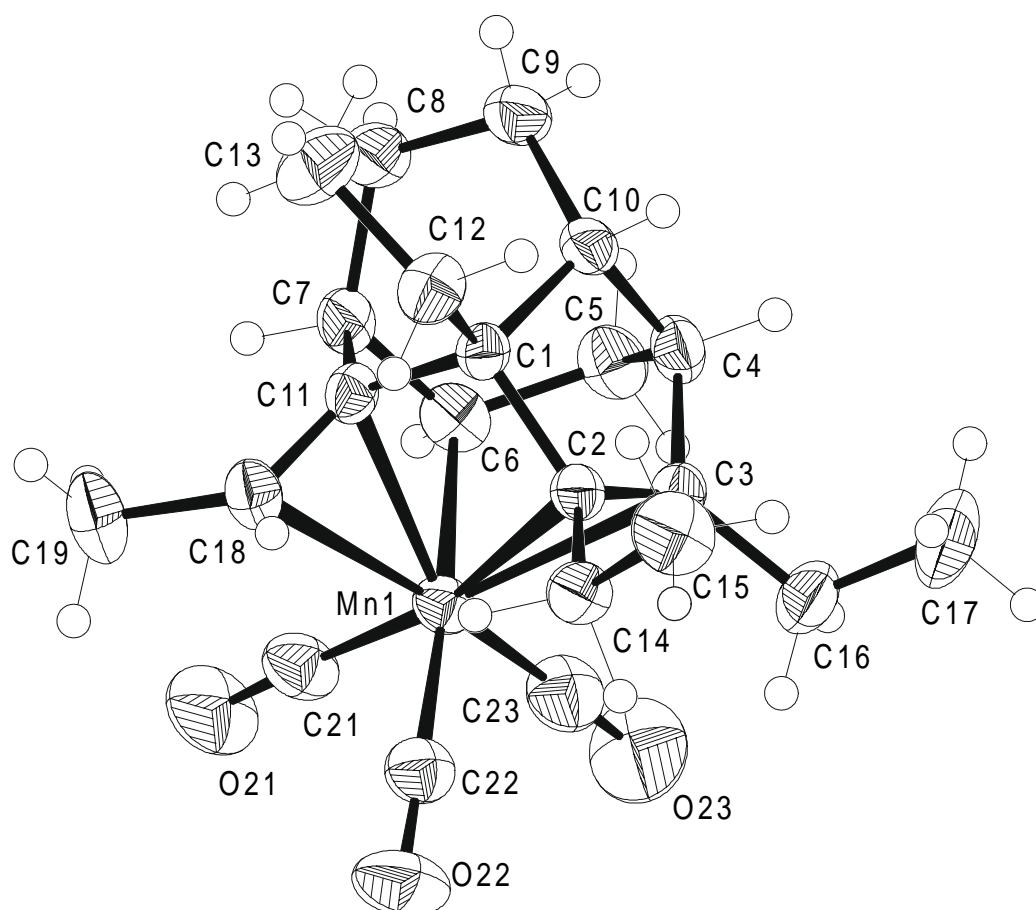


Abb. 3.4.3: Kristallstruktur von **7**, DIAMOND-Thermoelipsoiden-Plot ^[100]

Wie bereits aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten zu erkennen ist, koordiniert der neu gebildete organische Ligand über die Doppelbindung C2–C3, dem C6-Kohlenstoffatom sowie der exocyclischen Doppelbindung C11–C18 an das Tricarbonyl-Mangan-Fragment. Die Koordinationssphäre um das Zentralatom kann als verzerrt oktaedrisch angesehen werden, wenn man dem $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-Triethyl-11-ethyliden-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2-en-6-yl-Liganden durch die Mittelpunkte der Doppelbindungen C2 – C3 (M1) und C11 – C18 (M2) sowie dem Kohlenstoff C6 formal drei faciale Positionen im Koordinationspolyeder zuweist. Die verbleibenden drei Stellen werden durch die Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen C21, C22 und C23 belegt. Die Achse M2–Mn–C23 schneidet die durch den Schwerpunkt M1 der Doppelbindung C2–C3, dem C6-Atom sowie C21 und C22 der Carbonylliganden definierte Ebene E1 (RMSD 0.0166 Å) in einem Winkel von 82.25°. Die Summe der inneren Winkel beträgt für C21–Mn1–C6 (85.3°), C21–Mn1–C22 (89.4°), C6–Mn1–M1 (87.6°) sowie M1–Mn1–C22 (96.8°) annähernd 360°, so daß von einer zentralen Lage des Mangans in der aufgespannten Ebene ausgegangen werden kann. Dies wird auch durch den geringen Abstand des Mangans von 0.0247 Å zu E1 bestätigt. Jedoch ist das Mangan um 0.213(3) Å aus dem Schwerpunkt S1 der Ebene verschoben. Eine durch die Kohlenstoffe C1, C2, C3 und C4 aufgespannte Ebene E2 (RMSD 0.0321 Å) wird durch die Achse Mn1 – M1 in einem Winkel von 83.14° geschnitten. Die Entfernung des Mangans zu dieser Ebene beträgt 2.335 Å.

Die Bindungslängen zwischen dem Mangan und den Carbonylkohlenstoffen C21, C22 und C23 liegen mit 1.77 – 1.83 Å in dem für sie üblichen Bereich. Die Carbonylliganden weisen mit Winkeln von 176.9° (O21–C21–Mn), 176.4° (O23–C23–Mn) und 171.4° (O22–C22–Mn) keine vollständige Linearität auf. Sie bilden Winkel von 85.9°, 89.4° und 93.4° am Mangan aus.

Die an das Zentralatom koordinierten Kohlenstoffe C2, C3, C6, C11 und C18 des organischen Liganden liegen mit Bindungslängen von 2.15 – 2.48 Å sowie 2.19 Å und 2.36 Å für die Mittelpunkte M1 und M2 der Doppelbindungen in dem erwarteten Bereich. Von der daraus resultierende Ebene E3 (RMSD 0.2890 Å) ist das Mangan 1.463 Å entfernt. Die beiden koordinierten Doppelbindungen C2–C3 und C11–C18 sind mit 1.37 und 1.36 Å fast gleich lang, erwartungsgemäß aber länger als unkoordinierte Doppelbindungen (ca. 1.33 Å). Die Ebene E4 (RMSD 0.0090 Å), die durch die Kohlenstoffe C1 ($d_{E4} = 0.0047$ Å), C7 ($d_{E4} = 0.0050$ Å), C11 ($d_{E4} = -0.0155$ Å) und C18 ($d_{E4} = 0.0058$ Å) aufgespannt wird, wird durch die Achse Mn1–M2 in einem Winkel von 82.93° durchgeschnitten. Für die beiden Ebenen E3 und E4 findet man einen Schnittwinkel von 40.89°.

Die restlichen CC-Einfachbindungen liegen mit Bindungslängen zwischen 1.51 – 1.55 Å sowie den entsprechenden Bindungswinkel in dem für Mangan-Komplexe mit polycyclische Liganden typischen Bereich.

Tab. 3.4.5: Ausgewählte Bindungslängen von **7** [Å]

Mn1	–	C21	1.773(2)	C1	–	C10	1.555(2)
Mn1	–	C23	1.778(2)	C2	–	C3	1.365(2)
Mn1	–	C22	1.831(2)	C3	–	C4	1.520(3)
Mn1	–	C6	2.150(2)	C4	–	C5	1.523(3)
Mn1	–	C11	2.2559(17)	C4	–	C10	1.542(3)
Mn1	–	C18	2.3725(19)	C5	–	C6	1.522(3)
Mn1	–	C2	2.4086(16)	C6	–	C7	1.526(3)
Mn1	–	C3	2.4887(17)	C7	–	C11	1.521(2)
Mn1	–	M1	2.359(13)*	C7	–	C8	1.529(3)
Mn1	–	M2	2.189(4)*	C8	–	C9	1.540(3)
Mn1	–	S1	0.213(3)*	C9	–	C10	1.532(3)
C1	–	C11	1.533(2)	C11	–	C18	1.362(2)
C1	–	C2	1.550(2)				

* Die angegebenen Bindungslängen wurden mit DIAMOND 2.0 bestimmt ^[100]

Tab.3.4.6: Ausgewählte Bindungswinkel von **7** [°]

C21	–	Mn1	–	C23	85.92(10)	C21	–	Mn1	–	C6	85.33(8)
C21	–	Mn1	–	C22	89.43(9)	C23	–	Mn1	–	C6	86.60(9)
C23	–	Mn1	–	C22	93.39(10)	C22	–	Mn1	–	C6	174.75(8)
C22	–	M1	–	C6	78.32(5)*	C21	–	Mn1	–	C11	102.74(8)
M1	–	C6	–	C21	89.13(7)*	C23	–	Mn1	–	C11	148.27(9)
C6	–	C21	–	C22	100.51(10)*	C22	–	Mn1	–	C11	116.87(8)
C21	–	C22	–	M1	92.01(8)*	C6	–	Mn1	–	C11	64.17(7)
C21	–	Mn1	–	C6	85.33(8)	C21	–	Mn1	–	C18	85.84(9)
C21	–	Mn1	–	C22	89.43(9)	C23	–	Mn1	–	C18	171.68(8)
M1	–	Mn1	–	C6	87.61(5)*	C22	–	Mn1	–	C18	87.59(8)
M1	–	Mn1	–	C22	96.76(6)*	C6	–	Mn1	–	C18	91.67(7)
O21	–	C21	–	Mn1	176.9(2)	C11	–	Mn1	–	C18	34.12(6)
O22	–	C22	–	Mn1	171.44(17)	C21	–	Mn1	–	C3	161.37(8)
O23	–	C23	–	Mn1	176.2(2)	C23	–	Mn1	–	C3	81.58(8)
C21	–	Mn1	–	C2	163.28(8)	C22	–	Mn1	–	C3	104.98(7)
C23	–	Mn1	–	C2	110.81(8)	C6	–	Mn1	–	C3	80.22(7)
C22	–	Mn1	–	C2	89.40(7)	C11	–	Mn1	–	C3	81.49(6)
C6	–	Mn1	–	C2	95.52(6)	C18	–	Mn1	–	C3	106.16(6)
C11	–	Mn1	–	C2	63.21(6)	C2	–	Mn1	–	C3	32.31(6)
C18	–	Mn1	–	C2	77.45(6)						

* Die angegebenen Bindungswinkel wurden geometrisch mit DIAMOND 2.0 bestimmt ^[100]

4 Diskussion

Bei der Bildung der neu dargestellten Verbindungen gibt es grundsätzlich zwei Wege, wie das Alkin, um an den organischen Liganden addieren zu können, in die Koordinationssphäre des Metalls gelangt.

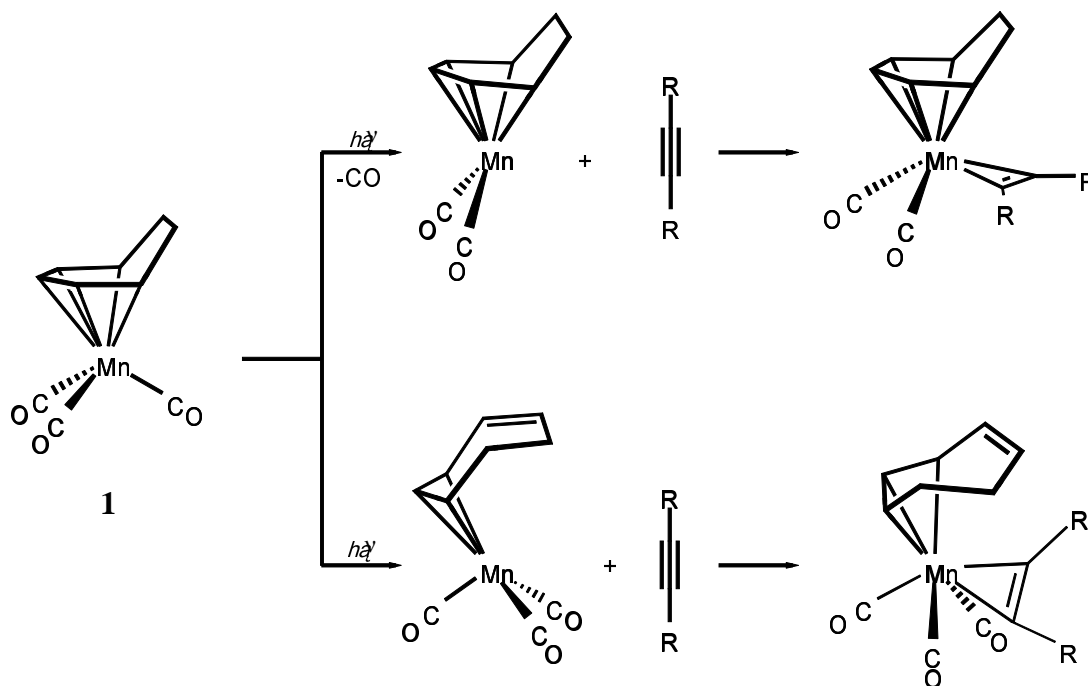


Abb. 4.1

Zum einen besteht die Möglichkeit, daß bei der photochemischen Umsetzung von **1** durch die Abspaltung eines CO-Liganden ein 16-VE-Fragment entsteht, an das sich das Alkin anlagern kann [29, 30, 73, 75, 81, 86, 87]. Die andere Alternative besteht darin, daß photochemisch induziert, ein Haptizitätswechsel des organischen Liganden von η^5 nach η^3 stattfindet, so daß ebenfalls ein 16-VE-Fragment resultiert, an das sich das Alkin addiert [101-103]. Beide Varianten werden in der Literatur diskutiert. Durch den Nachweis von Mono-, Di- und Tricarbonyl-Komplexen sowie den Untersuchungen von *Rigby* [104], der durch Einleiten von Kohlenmonoxid die Ausbeuten bei den Umsetzungen von Tricarbonyl- η^6 -cycloheptatrien-chrom(0)-Komplexen mit konjugierten Dienen deutlich erhöhen konnte, ist aber der erste Reaktionsweg der wahrscheinlichere.

Somit kann davon ausgegangen werden, daß bei den Umsetzungen von Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (**1**) in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan oder *n*-Hexan der einleitende Schritt die Abspaltung eines CO-Moleküls ist. In Lösungsmitteln wie THF oder

Diethylether wird der intermediäre Dicarboxyl-Komplex vermutlich vor der Koordination eines Alkyls durch σ -Donor-Solvensmoleküle stabilisiert.

4.1 Verbindungstypen A und B

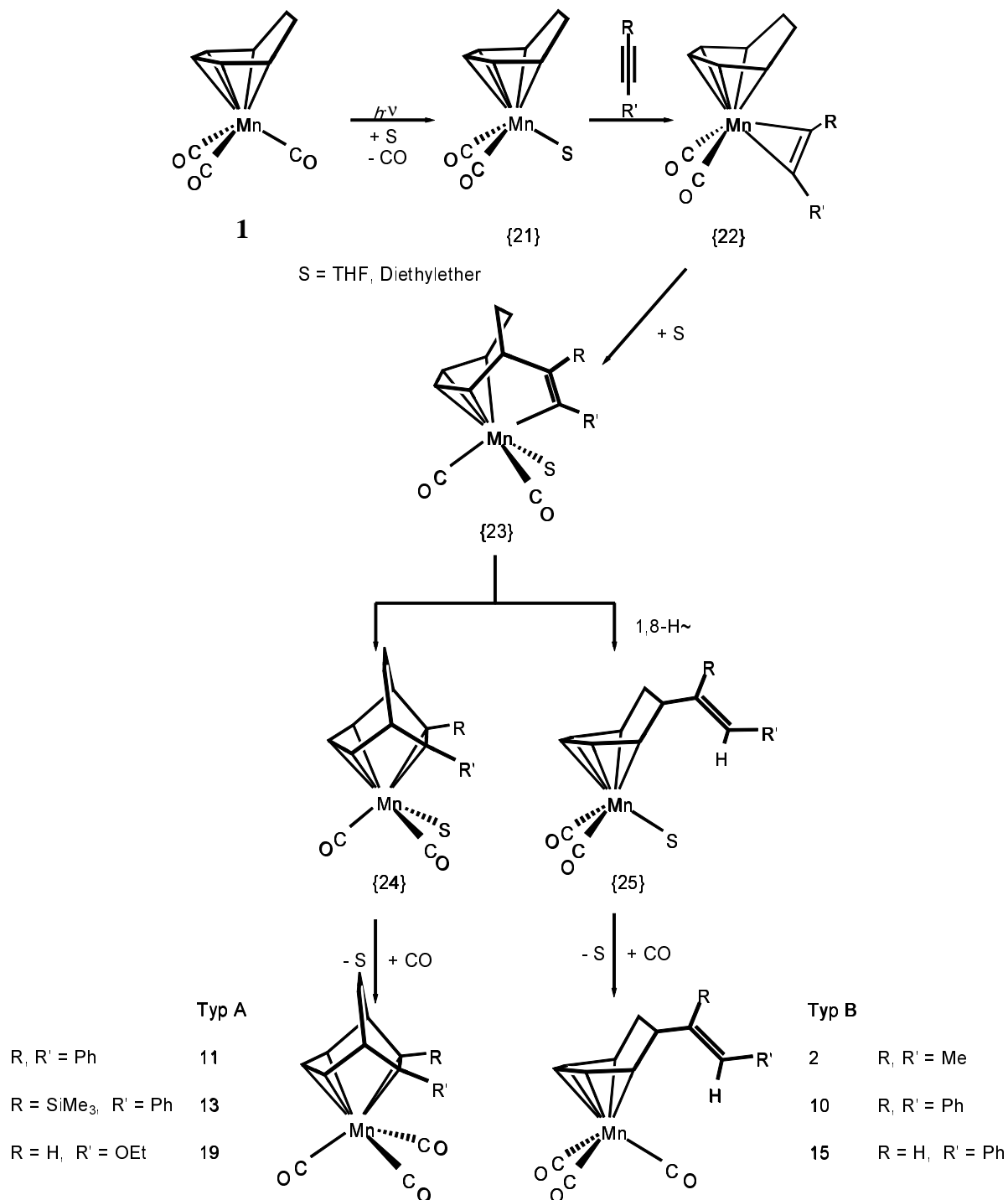
Regt man Tricarboxyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (**1**) photochemisch in Lösung an, so entsteht unter Abspaltung eines CO-Liganden das äußerst kurzlebige 16-VE-Fragment $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_2]$, welches sich in Lösungsmitteln wie THF durch Anlagerung eines Solvensteilchens (S) zu $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_2\text{S}]\{\mathbf{21}\}$ stabilisieren läßt. Bei Zugabe eines Alkyls wird das Solvensteilchen durch dieses am Mangan substituiert. Es resultiert ein η^2 -Alkyl-Komplex $\{\mathbf{22}\}$, der Ausgangspunkt für die CC-Bindungsknüpfungen an den Cycloheptadienylliganden ist. Als nächster Schritt kann die Lösung zweier Metall-Kohlenstoff-Bindungen und die Knüpfung einer σ -Bindung zwischen 1-C des Cycloheptadienyl-Systems und dem η^2 -koordinierten Alkyl angesehen werden. Die resultierende Zwischenstufe Dicarboxyl $\{\eta^{4:1}$ -1-(1'-ethen-1',2'-diyl)-cyclohepta-2,4-dien $\}$ mangan $\{\mathbf{23}\}$ ist wiederum elektronisch und koordinativ ungesättigt und stabilisiert sich daher durch Anlagerung eines Solvensteilchens. Der durch die CC-Bindungsknüpfung erfolgte Haptizitätswechsel von η^5 , η^2 nach $\eta^{4:1}$ kann somit formal als eine intramolekulare reduktive Eliminierung zweier Mn-C-Bindungen aufgefaßt werden. Ausgehend von der nicht isolierbaren Zwischenstufe $\{\mathbf{23}\}$, erfolgt über zwei Wege die Genese der Verbindungen des Typs **A** bzw. **B**.

Um Verbindungen des Typs **A** zu erhalten, müssen zwei Mangan-Kohlenstoff-Bindungen der Zwischenstufe $\{\mathbf{23}\}$ gelöst werden. Es erfolgt anschließend eine zweite CC-Bindungsknüpfung an 5-C des organischen Liganden unter Ausbildung eines $\eta^{3:2}$ -Bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl-Liganden $\{\mathbf{24}\}$. Absättigung durch in Lösung befindliches Kohlenmonoxid führt mit den Alkylen **c**, **d** und **h** zu den Verbindungen **11**, **13** und **19** (Typ **A**). Die Genese dieser Verbindungen kann als formale [5+2]-Cycloaddition zwischen dem Liganden und dem Alkyl angesehen werden.

Setzt man die Alkyl 2-Butin (**a**), Diphenylacetylen (**c**) und Phenylacetylen (**e**) als Reaktionspartner ein, so erfolgt, ausgehend von $\{\mathbf{23}\}$, als nächster Schritt die Lösung der verbleibenden Mangan-Kohlenstoff-Bindung. Der nachfolgende, vom 6-C ausgehende Mangan-vermittelte 1,8-H-Shift verhindert die Ausbildung der zweiten CC-Bindungsknüpfung an den organischen Liganden. Der nach Haptizitätswechsel η^5 -

koordinierte cyclische Ligand, bildet mit dem Tricarbonyl-Mangan-Fragment einen Solvens-stabilisierten, elektronisch und koordinativ ungesättigten Komplex **{25}**, der sich unter Anlagerung eines CO-Teilchens aus der Lösung zum Komplex des **Typs B** absättigt.

Weitere zu **2**, **10** und **15** isostrukturelle Komplexe des **Typs B** konnten bereits bei den Untersuchungen der Reaktionen von **1** mit 1,2-Propadien und 1-Methoxy-1,2-propadien ^[87, 88] sowie bei Umsetzungen von Tricarbonyl(η^5 -cyclooctadienyl)mangan-Komplexen mit 2-Butin ^[86] isoliert werden.

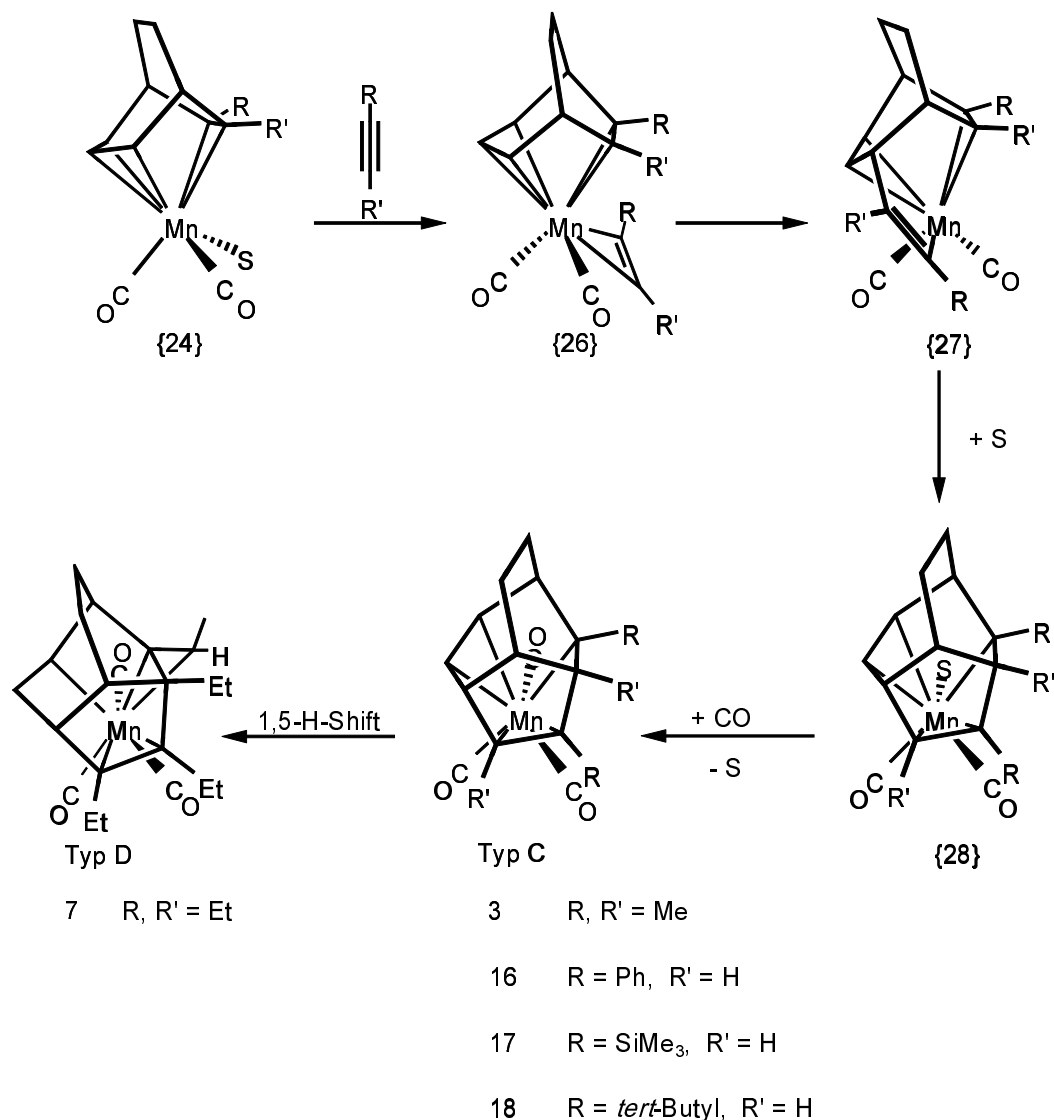


Schema 4.1

4.2 Verbindungsklassen C und D

Bei den photochemischen Umsetzungen von **1** mit dem symmetrischen Alkin **a** sowie den unsymmetrischen Alkinen **e**, **f** und **g** gelingt die Isolierung von Komplexen, die formal als [5+2],*homo*[5+2]-Cycloaddukt zwischen dem organischen Liganden und den entsprechenden Alkinen beschrieben werden können. Dabei addiert ein zweites Äquivalent Alkin an das noch koordinativ und elektronisch ungesättigte 16-VE-Fragment der Zwischenstufe **{24}**, dessen Aufbau analog *Schema 4.1* verläuft. Es resultiert erneut ein η^2 -Alkin-Komplex **{26}**, bei dem sich der sterisch weniger aufwendige Teil des Alkins in Richtung des koordinierten Enyl-Systems des Bicyclus orientiert. Durch Ausbildung einer CC-Bindung zwischen dem η^2 -koordinierten Alkin und dem $\eta^{3:2}$ -Bicyclus an 4-Position, läßt sich der durch Solvensteilchen stabilisierte Dicarboxyl-Komplex **{27}** postulieren. Lösung der σ -Bindung zwischen dem Mangan und dem Alkin unter Bildung der zweiten CC-Bindung am Bicyclus, schließt den Aufbau zum Tricyclus **{28}** ab. Dieser Reaktionsverlauf entspricht dem Ergebnis nach einer *homo*[5+2]-Cycloaddition. Um Komplexe des **Typs C** zu stabilisieren, addiert sich ein in der Lösung vorhandenes CO-Molekül an das 16-VE-Fragment zum Tricarboxyl-Mangan-Komplex mit einem $\eta^{2:2:1}$ -Tricyclus als organischen Liganden.

Wird 3-Hexin (**b**) als Reaktionspartner bei der photochemischen Umsetzung von **1** eingesetzt, so kann außer dem bereits literaturbekannten Tricarboxyl-Mangan-Komplex **8** des **Typs C** ^[91], Tricarboxyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-11-ethyliden-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2-en-6-yl)-mangan (**7**) isoliert werden. Diese Verbindung kann als ein Folgeprodukt von **8** angesehen werden, das durch eine 1,5-H-Verschiebung von der in 11-Position befindlichen Methylen-Gruppe des Ethyl-Substituenten in den organischen Tricyclus resultiert (**Typ D**).

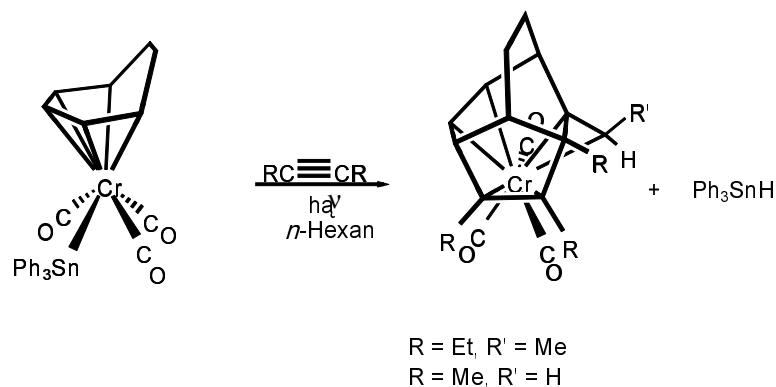


Schema 4.2:

Weitere Verbindungstypen dieser Art konnte *Fiedler* bei der Umsetzung von Tricarbonyl(η^5 -cyclohexadienyl)mangan mit 3-Hexin darstellen. Nach einer [5+2],*homo*[5+2]-Cycloaddition schließt sich ein 1,4-H-Shift an die 4-Position des organischen Liganden an. Auch hier ist die exocyclische Doppelbindung an der Koordination des Liganden zum Tricarbonyl-Mangan-Fragment beteiligt ^[90, 91].

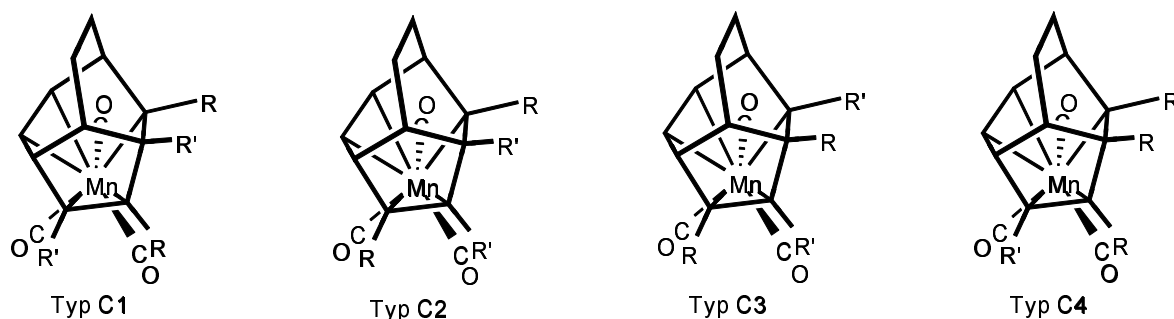
Chen et al. gelang es ebenfalls, bei der Bestrahlung von Tricarbonyl{ η^5 -cycloheptadienyl(triphenylstannyl)}chrom in Gegenwart von 3-Hexin bzw. 2-Butin, einen Tricyclus mit *exo*-ständiger Doppelbindung zu generieren ^[105]. Anders wie bei *Fiedler* oder oben beschrieben, findet aber keine Protonenverschiebung zur Ausbildung der exocyclischen Doppelbindung statt, sondern Ph₃SnH wird als Nebenprodukt eliminiert. Die Koordination an das Tricarbonyl-Chrom-Fragment findet über alle drei vorhandenen Doppelbindungen statt.

(Abb. 4.2.)

Abb. 4.2.

Stereochemische Aspekte

Entscheidend für den Aufbau des Tricyclus ist die zweite Addition eines Alkin-Moleküls an die Zwischenstufe **{24}**. Als Ergebnis sind rein formal hierbei vier verschiedene Isomere des **Typs C 1 – 4** bei einer Vernachlässigung der Regio- und Positionselektivität denkbar.



mit R = sterisch aufwendigerer Substituent

Abb. 4.3.

Käme eine rein stereochemische Betrachtung zum Tragen, so sollte der Komplex **Typ C2** bevorzugt sein. Bei Komplex **Typ C2** wäre der maximale Abstand der sterisch aufwendigen Substituenten gewährleistet. Dennoch lassen sich nur Komplexe der Art **Typ C1** isolieren. Das heißt, daß außer sterischen Aspekten elektronische und energetische Effekte für die Genese verantwortlich sind ^[106].

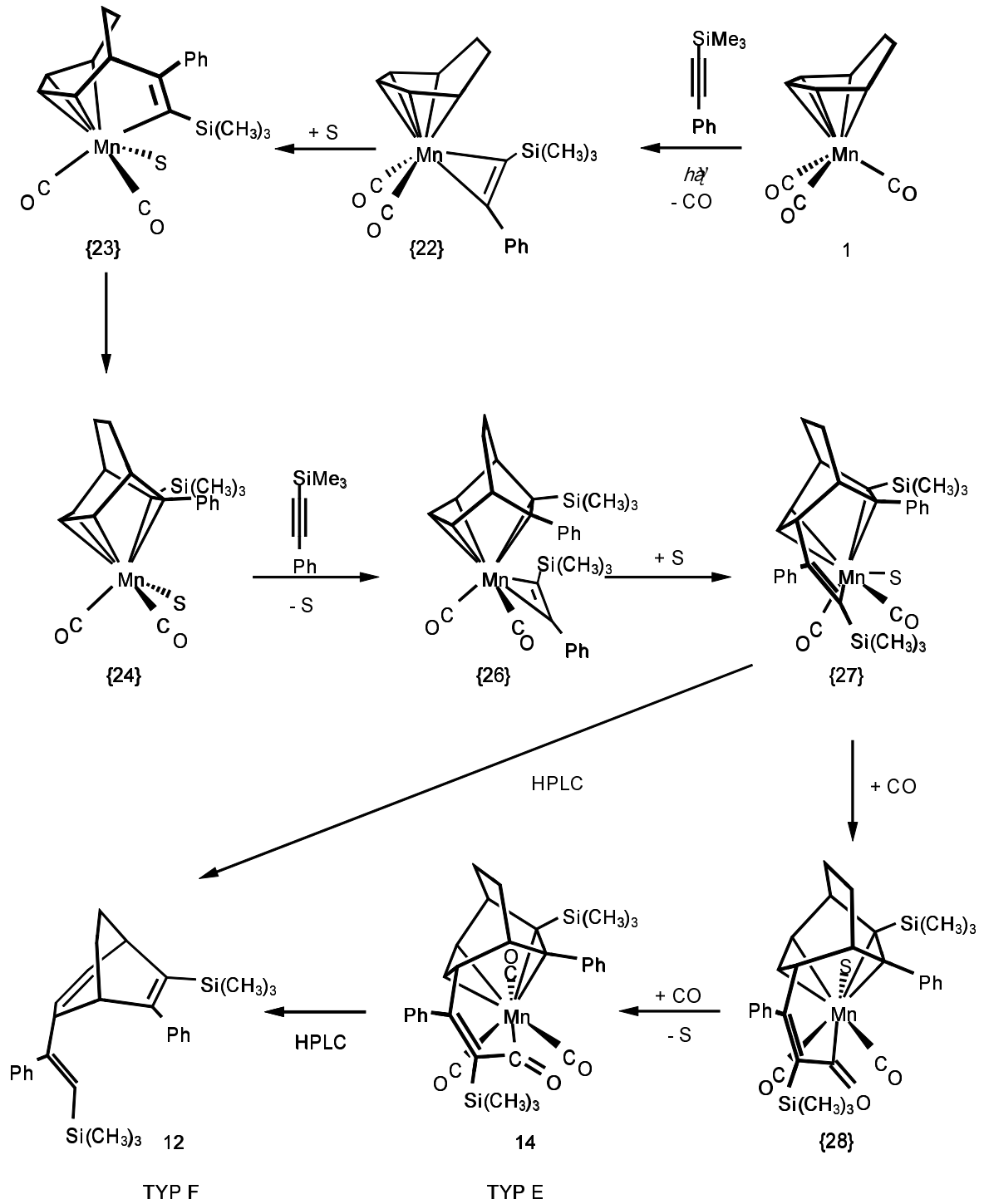
Einen zu den oben aufgeführten Komplexen isostrukturellen Aufbau des organischen Liganden konnte *Wang* und *Sheridan* bei der Umsetzung von Tricarbonyl(η^5 -cyclohexadienyl)mangan mit 1-Phenyl-1-propin erzielen. Auch hier gelang nur die Synthese

der Verbindung, bei der eine alternierende Reihenfolge der Methyl- und Phenylgruppen zu beobachten ist ^[107].

4.3 Verbindungstypen E und F

Wird 1-Phenyl-2-trimethylsilylacetylen (**d**) als Alkinkomponente eingesetzt, so lassen sich zwei Produkte isolieren, die einen vergleichbaren Aufbau der Liganden zeigen. Die einleitenden Schritte des Reaktionsmechanismus zur Ausbildung der Verbindungen **12** und **14** verlaufen bis zur Zwischenstufe **{27}** wie im *Schema 4.2* aufgeführt. An den durch eine [5+2]-Cycloaddition entstandenen Bicyclus addiert in 4-Position eine zweite Phenyltrimethylsilylacetylen-Einheit derart, daß sich der kleinere Substituent in Richtung Bicyclus orientiert. Durch die sterisch aufwendigen Substituenten kommt es aber nicht zu einer formalen [5+2],*homo*[5+2]-Cycloaddition, vielmehr insertiert ein CO-Molekül in die Mangan-Vinyl- σ -Bindung. Die Aufnahme eines weiteren CO-Moleküls vervollständigt die Reaktion zu Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -6-phenyl-7-trimethylsilyl-4-{1'-phenyl-2'-trimethylsilyl-vinyl-carbonyl}bicyclo[3.2.2]nona-2,6-dien)mangan (**14**). (**Typ E**)

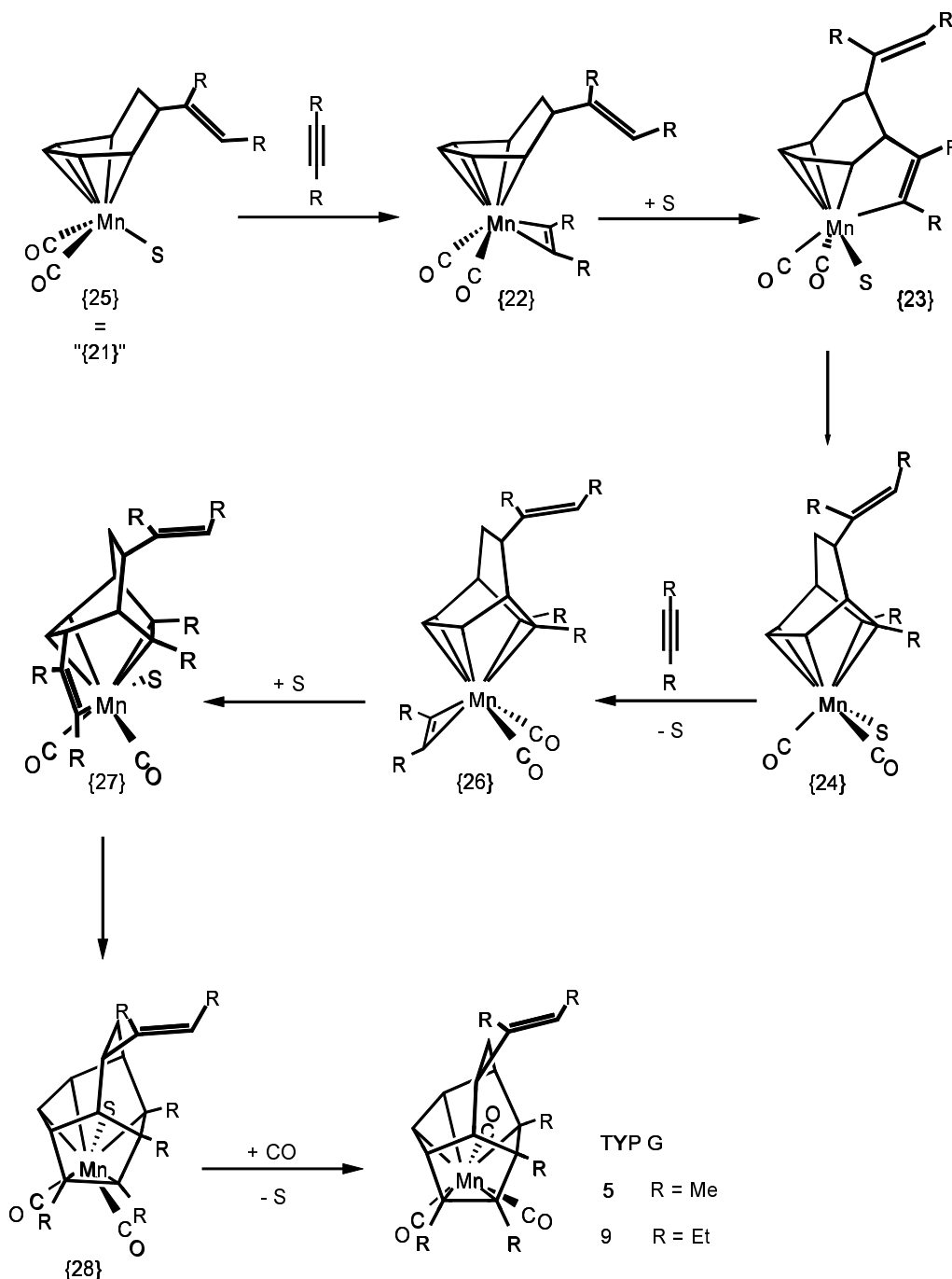
Als ein Zersetzungsprodukt des Intermediates **{27}** kann die nach HPL-chromatographischer Aufarbeitung gefundene Metall-freie Verbindung 6-Phenyl-7-trimethylsilyl-4-(1'-phenyl-2'-trimethylsilyl-vinyl)bicyclo[3.2.2]nona-2,6-dien (**12**) angesehen werden, (**Typ F**). Durch die hohe Beanspruchung während der HPLC ist es durchaus möglich, daß eine solche Zersetzung während des Säulendurchlaufes erfolgen kann. Durch den Verlust des Manganfragmentes muß die Absättigung des Radikals durch ein im Laufmittel befindliches Proton stattfinden.



Schema 4.3:

4.4 Verbindungsklasse G

Bei der photochemischen Umsetzung von **1** mit 2-Butin (**a**) oder 3-Hexin (**b**) lassen sich als weitere Verbindungsklasse (**Typ G**) die Komplexe **5** und **9** isolieren.



Schema 4.4:

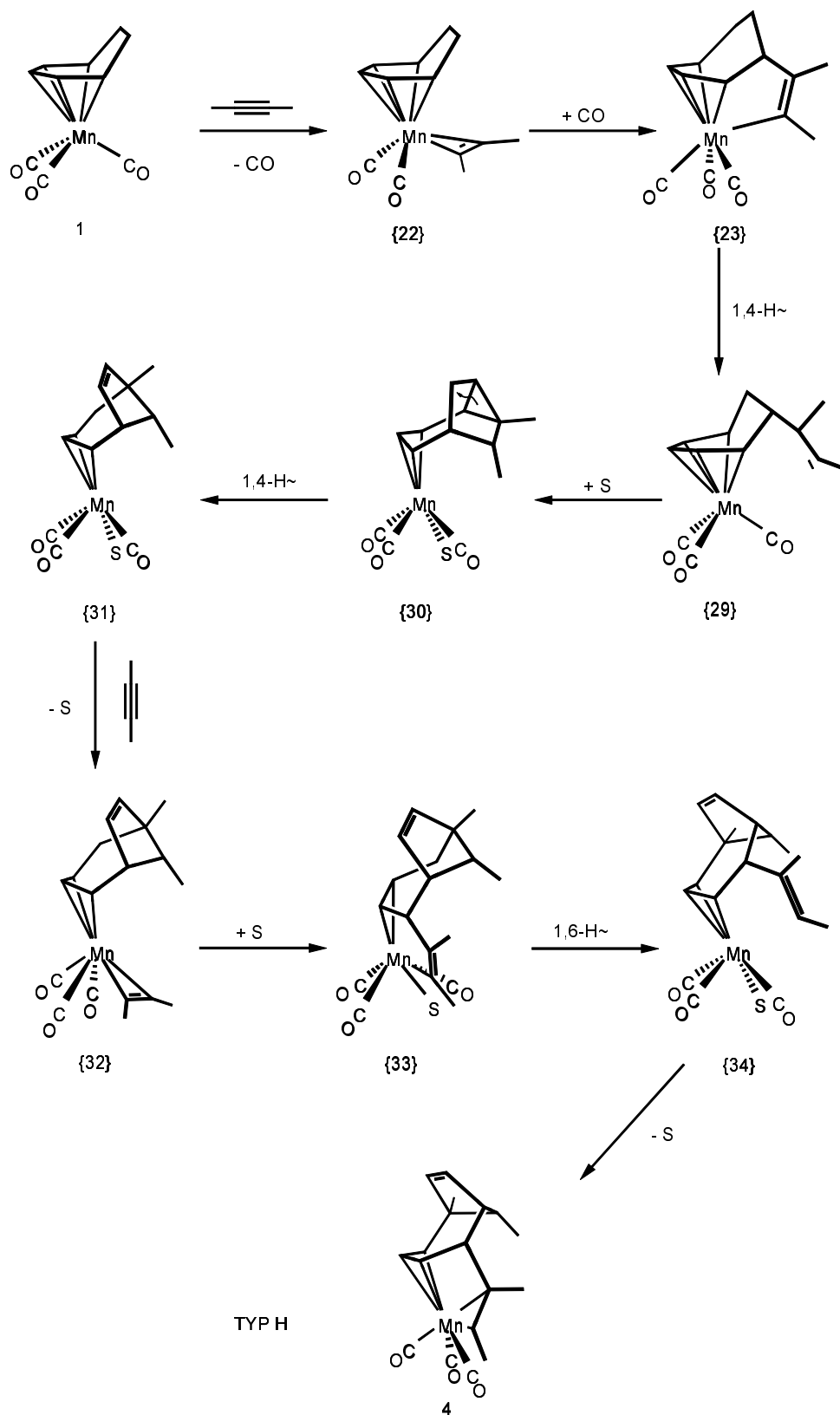
Sie stellen ein 1:3-Addukt aus der Ausgangsverbindung **1** und den Alkinen **a** und **b** dar. Als Ausgangsprodukt der folgenden [5+2],*homo*[5+2]-Cycloaddition kann hierbei die aus einer

Addition eines Alkins an den Cycloheptadienylliganden mit darauf folgendem 1,8-H-Shift resultierende Zwischenstufe **{25}** angesehen werden. Ausgehend von **{25}**, welches als ein substituiertes **1** aufgefaßt werden kann, verläuft nun der Reaktionsmechanismus der zweifachen Addition der Alkine **a** und **b** bis zum Endprodukt entsprechend *Schema 4.2*. Es ergibt sich daraus ein $\eta^{2:2:1}$ -koordinierten Tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl-Liganden, der an den Positionen 1-, 2-, 3- und 11- Methyl- bzw. Ethyl-Substituenten sowie einer entsprechend substituierter Vinyl-Einheit in 9-Position besitzt.

4.5 Verbindungsklasse H

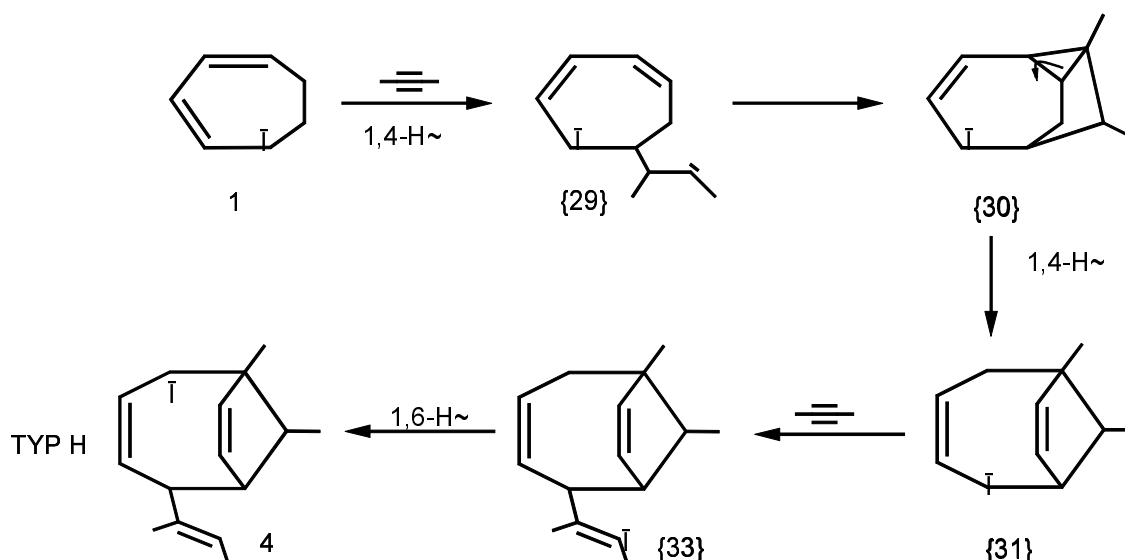
Einen weiteren interessanten Komplex stellt die aus der Umsetzung von **1** mit 2-Butin isolierte Verbindung **4** dar. Die aus den ¹H-NMR-Spektren gewonnenen Daten belegen, daß sich zwei Einheiten 2-Butin unter einer Ringerweiterung an die Ausgangsverbindung **1** addiert haben. Auch hier sind zur Genese von **4** die ersten einleitenden Schritte die Abspaltung von Kohlenmonoxid sowie die Anlagerung des Alkins **a** an das 16-VE-Fragment **{22}**. Die folgende CC-Bindungsknüpfung zwischen dem Alkin und dem Cycloheptadienylliganden unter Haptizitätswechsel von η^5 - η^2 nach $\eta^{4:1}$ führt zur Zwischenstufe **{23}**. In Abweichung zu den bisher beobachteten Reaktionsabläufen, tritt nun keine zweite CC-Verknüpfung, analog einer [5+2]-Cycloaddition, am Cycloheptadienylliganden unter Spaltung der verbleibenden Mangan-Alkin-Bindung ein. Statt dessen erfolgt eine erste 1,4-H-Verschiebung an das 2-C des addierten Alkins. Es resultiert eine reaktive Zwischenstufe **{29}** mit einem Carben am 3-C des ehemaligen 2-Butins. Um zu der erforderlichen Ringerweiterung zu gelangen, muß das Carben unter Ausbildung eines Cyclopropan-Ringes an der Doppelbindung C1–C2 angreifen **{30}**. Durch die große Ringspannung öffnet sich das Cyclopropan, gefolgt von einem weiteren 1,4-H-Shift zum bicyclischen Grundkörper der neuen Verbindung **4**. An die elektronisch und koordinativ ungesättigte Zwischenstufe **{31}** lagert sich unter Ausbildung eines η^2 -Alkin-Komplexes ein weiteres Molekül 2-Butin an **{32}**. Unter Lösung zweier Mangan-Kohlenstoff-Bindungen und Ausbildung einer neuen CC-Bindung an der 5-Position des Bicyclus entsteht das Intermediat Dicarbonyl{ $\eta^{2:1}$ -1,9-dimethyl-5-(2'-buten-2',3'-diyl)bicyclo[4.2.1]nona-3,7-dien}mangan **{33}**. Die vom 2-C ausgehende Metall-vermittelte 1,6-H-Verschiebung unter Bruch der Mangan-Kohlenstoff- σ -Bindung an die 3'-Position des Substituenten sowie der dadurch

bedingte Haptizitätswechsel von η^2 nach η^3 schließt den Aufbau des Liganden ab **{34}**. Durch die Anlagerung eines CO-Moleküls an das Mangan wird die Reaktion unter Bildung des Komplexes **4** beendet (**Typ H**).



Schema 4.5:

Eine übersichtlichere Darstellung des Mechanismus erlangt man durch die alleinige Betrachtung des organischen Liganden. Die Punkte in der nachfolgenden Darstellung symbolisieren keine Radikale, sondern berücksichtigen die ungerade Anzahl der π -Elektronen.



Schema 4.6.

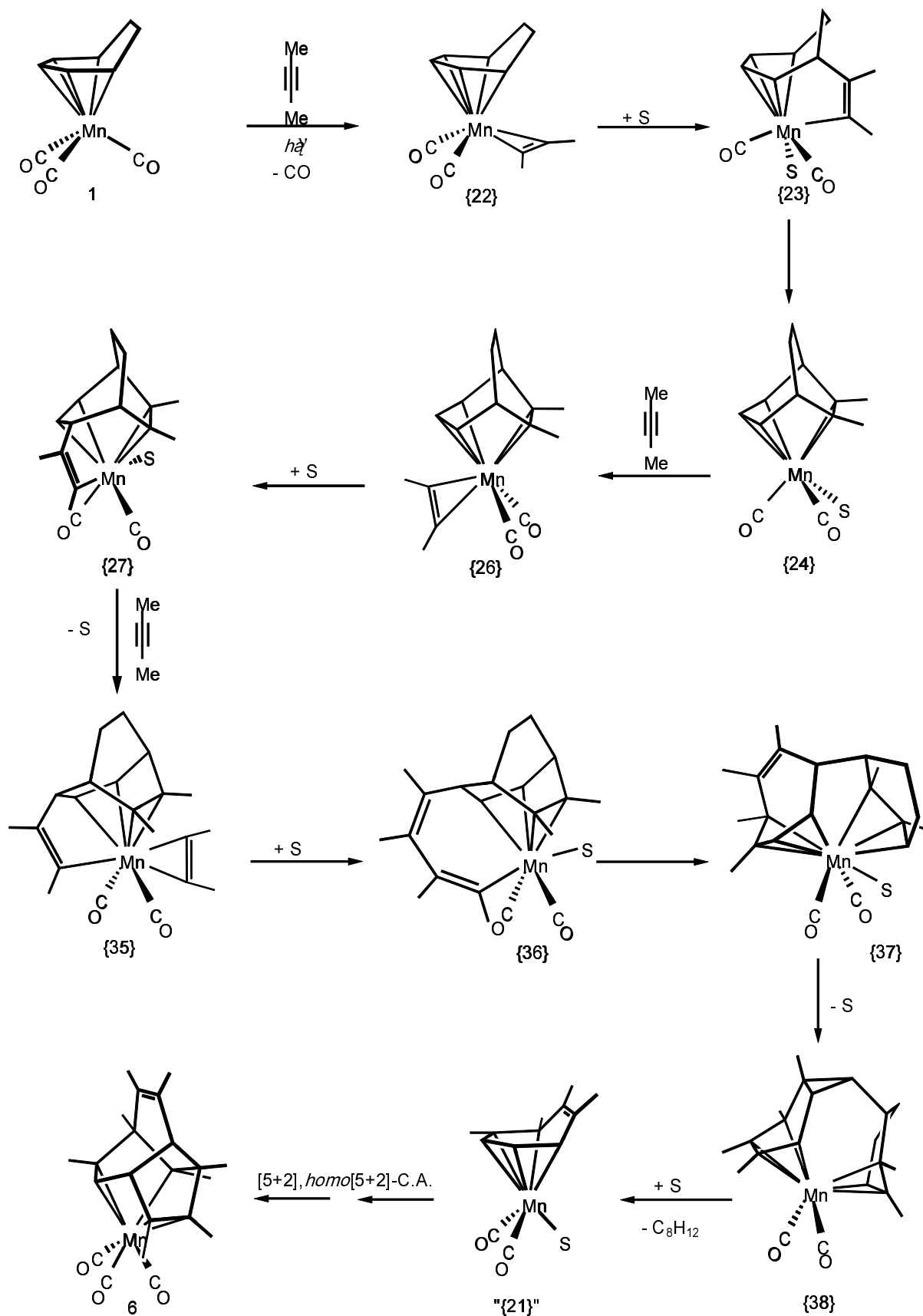
4.6 Verbindungstyp I

Als ein äußerst interessanter Komplex kann die aus der Umsetzung von **1** mit 2-Butin isolierte Verbindung **6** angesehen werden. Wie aus dem ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum sowie der kristallographisch ermittelten Molekülstruktur hervorgeht, wird der Ligand der Verbindung **6** formal aus vier 2-Butin-Einheiten und einem Tricarbonyl-Mangan- C_3H_3 -Fragment neu aufgebaut. Da 2-Butin vor der Umsetzung frisch destilliert wurde und es bis dato noch nicht bekannt ist, daß der koordinierte Cycloheptadienylligand durch Bestrahlung zerstört werden kann und somit Zersetzungsprodukte ausgeschlossen werden können, muß der Aufbau des Liganden durch einen alternativen Mechanismus beschrieben werden.

Der mögliche Bildungsmechanismus von Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,6,7,8,9,11-octamethyltricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5,8-trien-11-yl)mangan (**6**) verläuft bis zur Zwischenstufe **{27}** analog der Komplexe des **Typs C**. Nach Abschluß der formalen [5+2]-Cycloaddition zwischen dem Alkin und dem Siebenring unter Bildung des Dicarbonyl($\eta^{3:2}$ -6,7-dimethylbicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-1-yl)mangans **{24}**, erfolgt formal eine zweite oxidative Addition

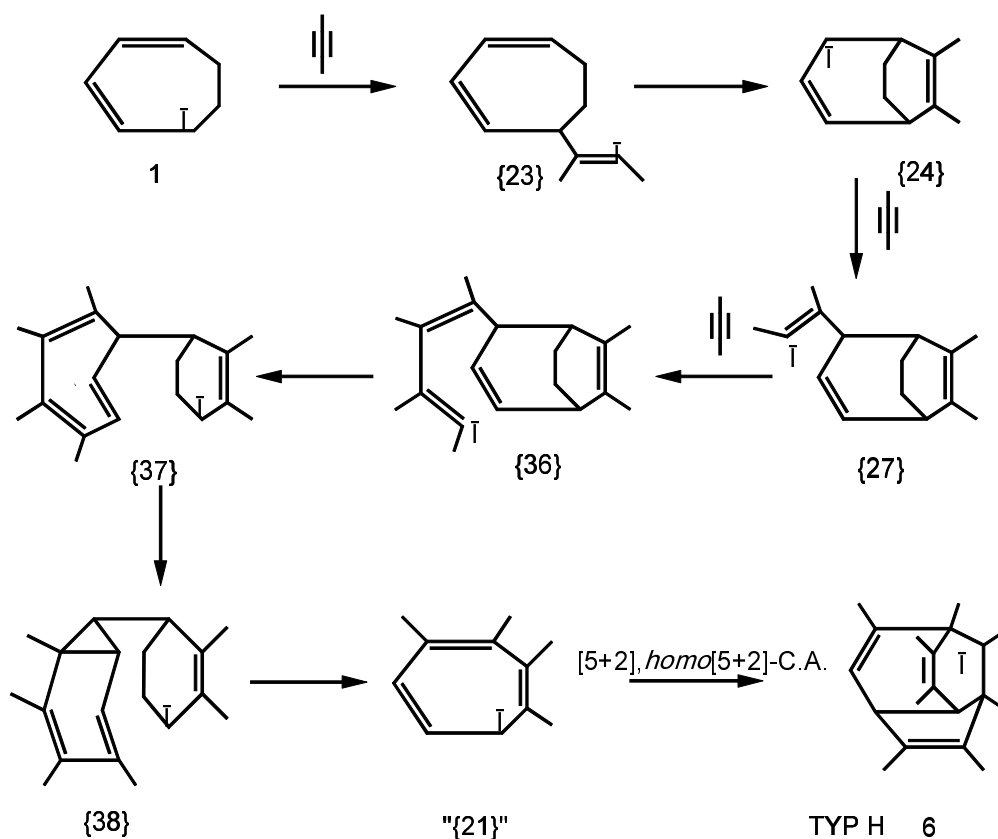
eines Moleküls 2-Butin an das Mangan **{26}**. Durch Lösung zweier Mangan-Kohlenstoff-Bindungen und einer neuen CC-Verknüpfung zwischen dem Bicyclus und dem koordinierten Butin, gelangt man zum Intermediat **{27}**. Im Gegensatz zu den Reaktionsabläufen des **Typs C**, wie in *Schema 4.2* dargestellt, findet keine weitere CC-Verknüpfung an den bicyclischen Liganden statt, deren Ergebnis einer formalen $[5+2]$,*homo* $[5+2]$ -Cycloaddition entspräche, vielmehr stabilisiert sich das 16-VE-Fragment durch eine dritte Anlagerung eines Moleküls 2-Butin zur Zwischenstufe **{35}**. Sodann erfolgt eine Insertion dieses Alkins in die Mangan-Kohlenstoff- σ -Bindung zum Intermediat **{36}**, in dem eine Kette aus vier sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen vom 4-C des Bicyclus ausgeht. Durch eine CC-Verknüpfung des Kettenendes mit dem Bicyclus entsteht die Zwischenstufe **{37}**. Der nächste Schritt kann mit einer Cycloheptatrien-Norcaradien-Umlagerung verglichen werden. Hierbei kommt es zu einer Umorientierung der sechs vorhandenen π -Elektronen. Damit diese Umlagerung ablaufen kann, benötigt das neu generierte Cycloheptadienyl-System formal ein weiteres Elektron. Dies geschieht durch Spaltung der C4-C5-Bindung des ehemaligen Cycloheptadienyl-Rings, die die Ethylenbrücke des bicyclischen Ringsystems mit der Cycloheptadienyl-Einheit verbindet. Als Zwischenstufe **{38}** wäre der durch *Fiedler* isolierte Komplex Dicarbonyl $\{\eta^{4:3}$ -7-(2,3-dimethylcyclohex-3-en-1,2-diyl)-1,2,3,4-tetramethyl-bicyclo[4.1.0]-hepta-2,4-dien}-mangan-Komplex zu formulieren. Durch einen weiteren CC-Bindungsbruch zwischen dem η^4 -koordinierten Bicyclus und dem η^3 -koordinierten Ringsystem, unter Verlust von 1,6-Dimethylcyclohexa-1,5-dien, gelangt man nach einer Neuorientierung der π -Elektronen zum substituierten Intermediat **{21}**, das sodann als Ausgangskomplex der anschließenden formalen $[5+2]$,*homo* $[5+2]$ -Cycloaddition dient. Als deren Endprodukt kann die isolierte Verbindung **6** angesehen werden.

Die diskutierte Umlagerung kann im weitesten Sinne auch als Cope-artig angesehen werden, da es dabei ebenfalls zu einer Umorientierung der Elektronenpaare unter gleichzeitiger Spaltung einer CC-Einfachbindung und Bildung einer neuen CC-Bindung kommt.



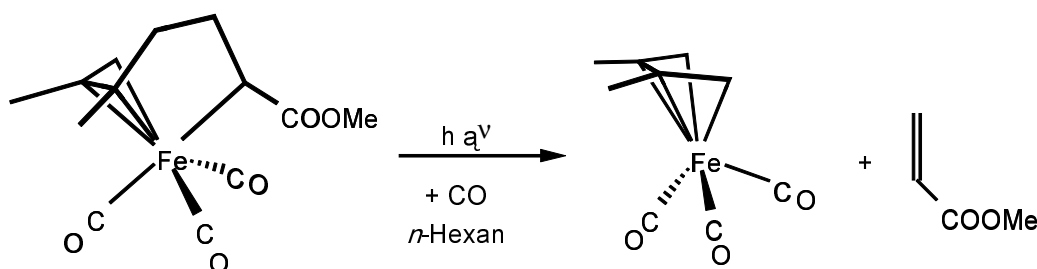
Schema 4.7:

Um den soeben dargestellten Mechanismus eindeutiger darzustellen, wird im folgenden Schema nur der organische Ligand betrachtet. Die Punkte in der nachfolgenden Darstellung symbolisieren keine Radikale, sondern berücksichtigen die ungerade Anzahl der π -Elektronen.



Schema 4.8

Einer ähnlichen Umlagerungsreaktion begegnet man bei der photochemischen Umsetzung des Tricarbonyl(η^4 -2,3-dimethylbutadien)eisen-Komplexes mit Methylacrylat ^[108]. Hierbei entsteht zunächst durch eine CC-Verknüpfung zwischen dem Butadienliganden und dem eingesetzten Olefin ein Tricarbonyl-Eisen-Komplex mit $\eta^{3:1}$ -koordiniertem Liganden. Dieser reagiert bei UV-Bestrahlung in einer CO-Atmosphäre unter Bindungsbruch einer CC-Einfachbindung reversibel zum Eisen-Butadien-Komplex und Methylacrylat zurück.



Ob aber zur Darstellung des Intermediats **{21}**, der aufwendige Weg über eine Cycloheptatrien-Norcaradien-Umlagerung bestritten werden muß, oder ob eine zweifache homolytische CC-Bindungsspaltung des spannungsreichen Tricyclus **37** von statten geht, kann anhand des vorgeschlagenen Mechanismus nicht nachvollzogen werden.

5 Experimenteller Teil

8.1 Arbeitstechnik und Geräte

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer katalytisch von Sauerstoff befreiten, getrockneten Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden vor Gebrauch ausgeheizt, evakuiert und mit Stickstoff begast. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor dem Gebrauch nach Standardmethoden absolutiert (*n*-Pentan, Diethylether: Natrium; *n*-Hexan: Calciumhydrid, THF: Kalium), mit Stickstoff gesättigt und in geschlossenen Glasgefäßen aufbewahrt^[109].

Die Photoreaktionen wurden in mit Aluminiumfolie ummantelten, kühlbaren Duranglasapparaturen durchgeführt, die aus zwei zylindrischen koaxialen Kammern bestehen. Als Lichtquelle diente eine 150 Watt Quecksilbertauchlampe (*TQ 150, Heraeus-Noblelight, 63801 Kleinostheim*). Zur Kühlung der Photoreaktoren sowie der Chromatographiesäulen wurde ein Kryostat (*SK 80, Lauda*) mit Ethanolfüllung verwendet.

Das zur Säulenchromatographie verwendete neutrale Aluminiumoxid (*Machery-Nagel GmbH und Co. KG, 52355 Düren*) wurde vor Gebrauch ausgeheizt, im Vakuum entgast und anschließend mit 4 % stickstoffgesättigtem Wasser deaktiviert.

Zur Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie wurde eine Gerätekombination der Firma *Abimed/Gilson (Abimed Analysen-Technik GmbH, 40764 Langenfeld)*, bestehend aus drei Pumpen (Modell 303), einem Dynamic-Mixer (Modell 811), einem Manometric Modul (Modell 803c) und einem UV-Detektor (Modell 116) benutzt. Als Säule diente eine HPLC-Edelstahlkartusche mit Vorsäule (Fertigsäule, *Abimed/Gilson*, Modell Dynamax, Länge 25 cm, ID: 21.4 mm, Füllung: Kieselgel Si 60, 8 µm).

8.2 Analytische Methoden

Alle Messungen wurden im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern durchgeführt. Die Aufnahmen der Infrarotspektren erfolgten an einem FT-IR-Spektrometer PC 16 (*Perkin-Elmer, 88662 Überlingen*) im Bereich von $\tilde{\nu} = 2200 - 1600 \text{ cm}^{-1}$. Die IR-Spektren der in *n*-Pentan gelösten Produkte wurden in Calciumfluorid-Küvetten der Schichtdicke 0.2 mm vermessen.

Die Kernresonanzspektren wurden an den Puls-FT-NMR-Spektrometern AC 200 und AMX 400 der Firma Bruker (76287 Rheinstetten/Karlsruhe) gemessen (Meßfrequenzen: AC 200: 200.13 MHz (^1H), 50.32 MHz (^{13}C), AMX 400: 400.13 MHz (^1H), 100.63 MHz (^{13}C)). In den ^1H -NMR-Spektren dienen die Signale der Restprotonen der deuterierten Lösungsmittel, in den ^{13}C -NMR-Spektren die Signale der Kohlenstoffkerne im Lösungsmittel als interne Standards.

Benzol- d_6 : $\delta(^1\text{H}) = 7.2$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 128.0$ ppm, Dichlormethan- d_2 : $\delta(^1\text{H}) = 5.35$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 53.85$ ppm, Chloroform- d : $\delta(^1\text{H}) = 7.15$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 77.0$ ppm (bezogen auf Tetramethylsilan).

Die Elementaranalysen wurden mit einem Microanalyser Modell 240 (Perkin-Elmer, 88662 Überlingen) bestimmt. Für die Massenspektren wurde ein Finnigan MAT 90 (Finnigan, 28197 Bremen) eingesetzt.

8.3 Ausgangsverbindungen

Die Ausgangsverbindung Tricarbonyl(η^5 -2,4-cycloheptadien-1-yl)mangan (**1**) wurde nach Literaturvorschrift dargestellt ^[92].

Folgende Substanzen sind handelsübliche Präparate und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt:

Acetylendicarbonsäurediethylester (Fluka, ≥ 97 %), Acetylendicarbonsäuredimethylester (Fluka, ~ 98 %), Bistrimethylsilylacetylen (Fluka, ≥ 97 %), 2-Butin (Fluka, ≥ 97 %), Diphenylacetylen (ACROS, 99 %), 3-Hexin (Fluka, ≥ 98 %), Phenylacetylen (Fluka, ≥ 97 %), Ethinyl-ethylether, 3,3-Dimethyl-1-butin (Fluka, ≥ 90 %), Trimethylsilylacetylen (Fluka, ≥ 97 %), N-Methylpropargylamin (Fluka, ~ 97 %), 1-Trimethylsilyl-2-phenylacetylen (Fluka, > 97 %), Propiolsäuremethylester (Fluka, ≥ 97 %).

8.4 Umsetzung von **1** mit 2-Butin (**a**)

In einem Photoreaktor mit 300 ml Fassungsvermögen werden 350 mg (1.51 mmol) Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (**1**) in *n*-Pentan gelöst und mit 1 ml (12.74 mmol) 2-Butin (**a**) versetzt. Nach Abkühlen auf 233 K wird die Reaktionslösung 45 Minuten bestrahlt, während ein schwacher Stickstoffstrom die Lösung ständig durchspült. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von blaßgelb über orange nach hellbraun. Während der IR-spektroskopischen Reaktionskontrolle beobachtet man die stetige Abnahme der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden der Ausgangsverbindung **1** sowie die Entstehung neuer Produktbanden. Nach Abbruch der Bestrahlung wird die Reaktionslösung über eine mit Kieselgur belegte D3-Fritte filtriert und von Zersetzungsprodukten befreit. Der nach Entfernen des Lösungsmittel am Hochvakuum verbleibende ölige, rotbraune Rückstand wird in etwa 10 ml *n*-Hexan aufgenommen und HPL-chromatographisch mit *n*-Hexan aufgearbeitet. Hierbei können sechs Fraktionen erhalten werden, aus denen nach Umkristallisation bei -40° in *n*-Pentan die Verbindungen isoliert werden.

1. Fraktion:

Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (**1**)

2. Fraktion:

Tricarbonyl{ η^5 -6-(2'-buten-2'-yl)-2,4-cycloheptadien-1-yl}mangan (**2**)

Hellgelber, mikrokristalliner Niederschlag

Ausbeute: 69 mg (16 % bez. auf **1**)

C₁₄H₁₅MnO₃ M = 286.21 g/mol

IR(*n*-Hexan): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2019$ (s), 1950 (vs), 1940 (s) cm^{-1} .

¹H-NMR, C₆D₆, 298 K:

5.08 (1H, q, $J = 6.4$ Hz, 3'-H); 5.01 (1H, dd, $J = 6.3, 6.0, \leq 1.0, \leq 1.0$ Hz, 3-H); 4.80 (1H, dd, $J = 8.6, 6.0$ Hz, 4-H); 4.19 (1H, dd, $J = 10.0, 6.3$ Hz, 2-H); 3.40 (1H, dd, $J = 10.0, 3.7, 3.0, \leq 1.0$ Hz, 1-H); 3.29 (1H, dd, $J = 8.6, 3.0, \leq 1.0$ Hz, 5-H); 2.77 (1H, d³, $J = 15.5, 10.0, 3.7$ Hz, 7-H); 1.98 (1H, dd, $J = 15.5, 5.7, 3.0$ Hz, 7'-H); 1.58 (3H, s, 1'-H^a); 1.45 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, 4'-H^a); 1.37 (1H, m, $J = 10.0, 5.7, 3.0$ Hz, 6-H) ppm.

^a) Methylgruppe

¹³C-NMR, C₆D₆, 298 K:

223.53 (s, CO); 136.66 (s, 2'-C); 119.82 (d, $J = 151$ Hz, 3'-C); 99.51 (d, $J = 161$ Hz, 3-C); 98.47 (d, $J = 165$ Hz, 4-C); 91.03 (d, $J = 169$ Hz, 2-C); 81.77 (d, $J = 157$ Hz, 5-C); 80.68 (d, $J = 151$ Hz, 1-C); 46.67 (t, $J = 128$ Hz, 7-C); 45.46 (d, $J = 127$ Hz, 6-C); 13.32 (q, $J = 125$ Hz, 4'-CH₃); 12.60 (q, $J = 125$ Hz, 1'-CH₃) ppm.

3. Fraktion:

Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetramethyl-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl)mangan (**3**)

Gelbe Kristalle

Ausbeute: 205.2 mg (40 % bez. auf **1**).

C₁₈H₂₁MnO₃	M = 340.30 g/mol	ber.:	C: 63.53	H: 6.22,
		gef.:	C: 63.6	H: 6.3.

IR(*n*-Hexan): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1999$ (vs), 1914 (s) cm⁻¹.

¹H-NMR, C₆D₆, 298 K:

3.71 (1H, dd, $J = 8.3, 8.0$ Hz, 6-H); 3.28 (1H, d³, $J = 8.3, 5.8, 0.7$ Hz, 5-H); 2.90 (1H, dd, $J = 6.0, 5.8$ Hz, 4-H); 2.21 (1H, d³, $J = 8.0, 3.6, 3.1, 0.7$ Hz, 7-H); 1.67 (3H, s, 3-CH₃); 1.66 (3H, s, 2-CH₃); 1.51 (3H, s, 1-CH₃); 1.32 (2H, m, $J = 6.0, ?$ Hz, 10-H/9'-H); 1.14 (1H, m, $J = ?$ Hz, 9-H); 1.08 (1H, m, $J = ?, 3.6$ Hz, 8-H); 0.97 (1H, m, $J = 3.1, X$ Hz, 8'-H); 0.80 (3H, s, 11-CH₃) ppm.

¹³C-NMR, C₆D₆, 298 K:

228.55 (s, CO); 226.90 (s, CO); 212.15 (s, CO); 97.34 (s, 3-C); 81.86 (d, $J = 157$ Hz, 6-C); 70.48 (s, 2-C); 67.58 (d, $J = 159$ Hz, 5-C); 52.02 (d, $J = 136$ Hz, 4-C); 50.74 (s, 1-C); 47.17 (d, $J = 129$ Hz, 10-C); 45.09 (d, $J = 131$ Hz, 7-C); 27.24 (q, $J = 124$ Hz, 3-CH₃); 22.81 (t, $J = 127$ Hz, 8-C); 21.16 (q, $J = 125$ Hz, 2-CH₃); 16.98 (t, $J = 128$ Hz, 9-C); 16.51 (q, $J = 127$ Hz, 1-CH₃); 13.45 (q, $J = 127$ Hz, 11-CH₃); -14.39 (s, 11-C) ppm.

4. Fraktion:

Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -1,9-dimethyl-5-(2'-buten-2'-yl)bicyclo[4.2.1]nona-3,7-dien-2-yl)mangan (**4**)

Dunkelgelbe Kristalle

Ausbeute: 25.6 mg (5 % bez. auf **1**)

C₁₈H₂₁MnO₃	M = 340.30 g/mol
--	------------------

IR (*n*-Hexan): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2000$ (vs), 1919 (s), 1915 (vs) cm^{-1} .

¹H-NMR, C₆D₆, 298 K:

5.99 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, 8-H); 5.87 (1H, dd, $J = 15.4, 8.8$ Hz, 7-H); 5.49 (1H, q, $J = 7.0$ Hz, 3'-H); 4.88 (1H, d³, $J = 5.9, 5.7, 1.6$ Hz, 3-H); 4.55 (1H, dd, $J = 8.8, 5.7$ Hz, 4-H); 4.45 (1H, d, $J = 5.9$ Hz, 2-H); 3.24 (1H, d³, $J = 8.8, 3.9, 1.6$ Hz, 5-H); 2.28 (1H, dt, $J = 8.8, 4.5, 3.9$ Hz, 6-H); 1.85 (3H, s, 1'-H)^{a)}; 1.64 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, 4'-H)^{a)}; 1.60 (1H, m, $J = 7.2, 4.5$ Hz, 9-H); 1.52 (3H, s, 1-CH₃); 1.05 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, 9-CH₃) ppm.

^{a)} Methylgruppe

5. Fraktion:

Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetramethyl-9-(2'-buten-2'-yl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl}mangan (**5**)

Orange-gelbe Kristalle

Ausbeute: 83.3 mg (14 % bez. auf **1**)

C₂₂H₂₇MnO₃	M = 394.39 g/mol	ber.:	C: 66.99	H: 6.90,
		gef.:	C: 66.5	H: 6.9.

IR(*n*-Hexan): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1999$ (vs), 1914 (vs) cm^{-1} .

¹H-NMR, C₆D₆, 298 K:

5.16 (1H, q²d, $J = 6.6, 1.5, 1.5$ Hz, 3'-H); 3.76 (1H, dd, $J = 8.3, 8.0$ Hz, 6-H); 3.23 (1H, dd, $J = 8.3, 6.1, 1.2$ Hz, 5-H); 2.98 (1H, dd, $J = 6.5, 6.1$ Hz, 4-H); 2.37 (1H, d³, $J = 8.0, 3.8, 2.7$ Hz, 7-H); 1.94 (1H, m, $J = 11.0, 8.4, 1.5, 1.5, 1.2$ Hz, 9-H); 1.70 (3H, s, 1-CH₃); 1.68 (3H, s, 1'-CH₃); 1.65 (1H, d³, $J = 6.5, 1.5, 1.2$ Hz, 10-H); 1.56 (3H, d²q, $J = 6.6, 1.2, 1.2$ Hz, 4'-H)^{a)}; 1.49 (6H, s, 2-CH₃/3-CH₃); 1.22 (1H, d³, $J = 13.5, 8.4, 3.8$ Hz, 8'-H); 1.17 (1H, d³, $J = 13.5, 11.0, 2.7$ Hz, 8-H); 0.85 (3H, s, 11-CH₃) ppm.

^{a)} Methylgruppe

¹³C-NMR, C₆D₆, 298 K:

228.54 (s, CO); 226.76 (s, CO); 212.20 (s, CO); 138.71 (s, 2'-C); 116.75 (d, $J = 150$ Hz, 3'-C); 98.24 (s, 3-C); 81.81 (d, $J = 157$ Hz, 6-C); 71.03 (s, 2-C); 67.18 (d, $J = 160$ Hz, 5-C); 53.25 (d, $J = 138$ Hz, 4-C); 51.72 (s, 1-C); 50.98 (d, $J = 125$ Hz, 10-C); 45.46 (d, $J = 131$ Hz, 7-C); 39.81 (d, $J = 123$ Hz, 9-C); 27.65 (t, $J = 127$ Hz, 8-C); 27.04 (q, $J = 124$ Hz, 3-CH₃); 22.80 (q, $J = 125$ Hz, 2-CH₃); 16.49 (q, $J = 127$ Hz, 1-CH₃); 16.24 (q, $J = 127$ Hz, 11-CH₃); 13.45 (q, $J = 128$ Hz, 4'-CH₃); 13.38 (q, $J = 128$ Hz, 1'-CH₃); -14.86 (s, 11-C) ppm.

6. Fraktion:

Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,6,7,8,9,11-octamethyl-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]_{undeca-2,5,8-trien-11-yl})-mangan (**6**)

Dunkelgelbe Kristalle

Ausbeute: 71.4 mg (12 % bez. auf **1**)

C₂₂H₂₇MnO₃ M = 394.39 g/mol ber.: C: 66.99 H: 6.90,
gef.: C: 68.0 H: 7.3.

IR(*n*-Hexan): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1995$ (vs), 1913 (s), 1908 (s) cm⁻¹.

¹H-NMR, CD₂Cl₂, 298 K:

3.42 (1H, dd, *J* = 6.2, 6.2 Hz, 4-H); 3.26 (1H, d, *J* = 6.2 Hz, 5-H); 2.22 (1H, d, *J* = 6.2 Hz, 10-H); 2.06 (3H, s, 8-CH₃); 1.84 (3H, s, 9-CH₃); 1.73 (3H, s, 3-CH₃); 1.70 (3H, s, 2-CH₃); 1.69 (3H, s, 6-CH₃); 1.49 (3H, s, 7-CH₃); 1.34 (3H, s, 1-CH₃); 0.93 (3H, s, 11-CH₃) ppm.

¹³C-NMR, C₆D₆, 298 K:

228.47 (s, CO); 226.03 (s, CO); 213.28 (s, CO); 142.03 (s, 8-C); 130.29 (s, 9-C); 104.07 (s, 2-C); 98.19 (s, 3-C); 74.68 (s, 6-C); 62.33 (d, *J* = 160 Hz, 5-C); 59.00 (d, *J* = 128 Hz, 4-C); 54.92 (s, 7-C); 48.36 (s, 1-C); 47.33 (d, *J* = 140 Hz, 10-C); 25.34 (q, *J* = 124 Hz, 8-CH₃); 23.21 (q, *J* = 128 Hz, 9-CH₃); 20.98 (q, *J* = 125 Hz, 2-CH₃); 20.94 (q, *J* = 125 Hz, 3-CH₃); 19.32 (q, *J* = 124 Hz, 6-CH₃); 17.05 (q, *J* = 127 Hz, 7-CH₃); 15.28 (q, *J* = 126 Hz, 1-CH₃); 14.11 (q, *J* = 127 Hz, 11-CH₃); - 8.41 (s, 11-C) ppm.

8.5 Umsetzung von **1** mit 3-Hexin (**b**)

350 mg (1.51 mmol) Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (**1**) werden in 300 ml *n*-Pentan gelöst und mit 1 ml (8.80 mmol) 3-Hexin (**b**) versetzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf 233 K wird 45 Minuten unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes mit UV-Licht bestrahlt. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von hellgelb nach hellbraun. Die während der Bestrahlung durchgeführte IR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt die Bildung neuer $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden an. Nach Beendigung der Bestrahlung wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wird über eine mit Kieselgur belegte D3-Fritte von Zersetzungsprodukten befreit. Anschließend wird das Lösungsmittel am Hochvakuum

abgezogen, das verbleibende rotbraune Öl in etwa 10 ml *n*-Hexan aufgenommen und HPL-chromatographisch aufgearbeitet. Die erhaltenen Fraktionen werden nach Abzug des Lösungsmittels bei -40°C in *n*-Pentan umkristallisiert.

1. Fraktion:

Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (**1**)

2. Fraktion:

Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetraethyl-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl)mangan (**8**)^[91]

3. Fraktion:

Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-11-ethyliden-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2-en-6-yl)mangan (**7**)

Dunkelgelbe Kristalle

Ausbeute: 101.6 mg (17 % bez. auf **1**)

C₂₂H₂₉MnO₃	M = 396.41 g/mol	ber.:	C: 66.65	H: 7.37,
		gef.:	C: 66.8	H: 7.7.

IR (*n*-Pentan): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2000$ (vs), 1924 (s), 1914 (s) cm^{-1} .

¹H-NMR, C₆D₆, 298 K:

4.15 (1H, q, $J = 6.6$ Hz, 18-H); 3.05 (1H, d³, $J = 13.8, 3.9, 3.5$ Hz, 5^{exo}-H); 2.89 (1H, d³, $J = 13.8, 2.7, 2.6$ Hz, 5^{endo}-H); 2.50 (1H, d³, $J = 10.0, 4.4, 2.6$ Hz, 7-H); 2.45 (1H, dq, $J = 14.0, 7.5$ Hz, 3-CH₂CH₃); 2.31 (1H, d⁴, $J = 8.7, 3.5, 2.7, 1.5$ Hz, 4-H); 1.89 (1H, dq, $J = 14.4, 7.3$ Hz, 1-CH₂CH₃); 1.79 (1H, m, $J = 14.4, 7.3, 4.3$ Hz, 9-H); 1.76 (1H, dq, $J = 14.4, 7.3$ Hz, 1-CH₂CH₃); 1.71 (1H, dq, $J = 14.0, 7.5$ Hz, 3-CH₂CH₃); 1.70 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 18-CH₃); 1.49 (1H, m, $J = 8.7, 4.3, 1.5$ Hz, 10-H); 1.42 (1H, m, $J = 14.4, 8.2, 1.5$ Hz, 9'-H); 1.40 (1H, dq, $J = 13.7, 7.4$ Hz, 2-CH₂CH₃); 1.36 (2H, m, $J = 8.2, 7.3, 4.4, 2.6$ Hz, 8/8'-H); 1.09 (1H, dq, $J = 13.7, 7.4$ Hz, 2-CH₂CH₃); 0.80 (3H, t, $J = 7.4, 7.4$ Hz, 3-CH₂CH₃); 0.77 (3H, t, $J = 7.4, 7.4$ Hz, 2-CH₂CH₃); 0.66 (3H, t, $J = 7.3, 7.3$ Hz, 1-CH₂CH₃); 0.41 (1H, d⁴, $J = 10.0, 3.9, 2.6, 1.5$ Hz, 6-H) ppm.

¹³C-NMR, C₆D₆, 298 K:

230.76 (s, CO); 227.31 (s, CO); 217.16 (s, CO); 139.19 (s, 3-C); 108.31 (s, 2-C); 81.21 (d, $J = 147$ Hz, 12-C); 63.69 (s, 11-C); 51.97 (s, 1-C); 51.24 (d, $J = 129$ Hz, 4-C); 49.93 (d, $J = 129$ Hz, 7-C); 45.80 (t, $J = 128$ Hz, 5-C); 35.04 (d, $J = 129$ Hz, 10-C); 33.63 (t, $J = 128$ Hz, 8-C);

27.94 (t, $J = 128$ Hz, 9-C); 27.23 (t, $J = 128$ Hz, 2- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 23.89 (t, $J = 128$ Hz, 3- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 18.61 (t, $J = 130$ Hz, 1- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 17.92 (q, $J = 128$ Hz, 1- $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 15.66 (q, $J = 128$ Hz, 12- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 14.81 (q, $J = 126$ Hz, 2- $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 8.91 (q, $J = 125$ Hz, 3- $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$); - 0.46 (d, $J = 136$ Hz, 6-C) ppm.

4. Fraktion:

Tricarbonyl $\{\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetraethyl-9-(3'-hexen-3'-yl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl $\}$ mangan (**9**)

Gelbe Kristalle

Ausbeute: 129.9 mg (18 % bez. auf **1**)

C₂₈H₃₉MnO₃	M = 478.56 g/mol	ber.:	C: 70.27	H: 8.21,
		gef.:	C: 69.9	H: 8.3.

IR (*n*-Pentan): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1998$ (vs), 1916 (s), 1912 (vs) cm^{-1} .

¹H-NMR, C₆D₆, 298 K:

5.11 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, 4'-H); 3.75 (1H, dd, $J = 8.2, 8.2$ Hz, 6-H); 3.27 (1H, dd, $J = 6.5, 5.8$ Hz, 4-H); 3.21 (1H, d³, $J = 8.2, 5.8, 1.3$ Hz, 5-H); 2.89 (1H, d³, $J = 8.2, 3.9, 2.3$ Hz, 7-H); 2.47 (1H, dq, $J = 14.4, 7.4$ Hz, 3'- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 2.24 (1H, dq, $J = 14.4, 7.4$ Hz, 2- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 2.21 (1H, dq, $J = 14.4, 7.4$ Hz, 3'- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 2.18 (1H, m, $J = 8.2, 2.7$ Hz, 9-H); 2.09 (2H, dq, $J = 14.4, 7.4$ Hz, 3- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 2.08 (1H, dq, $J = 14.4, 7.4$ Hz, 1- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 2.01 (2H, m, $J = 14.4, 7.4, 7.0$ Hz, 4'- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 1.99 (1H, dq, $J = 14.4, 7.4$ Hz, 1- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 1.90 (1H, m, $J = 6.5, 2.7, 1.3$ Hz, 10-H); 1.73 (1H, dq, $J = 14.4, 7.4$ Hz, 2- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 1.68 (1H, dq, $J = 14.4, 7.4$ Hz, 11- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 1.48 (3H, t, $J = 7.4, 7.4$ Hz, 1- $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 1.45 (3H, t, $J = 7.4, 7.4$ Hz, 11- $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 1.40 (1H, d³, $J = 13.6, 6.2, 2.3$ Hz, 8-H); 1.14 (1H, d³, $J = 13.6, 8.2, 3.9$ Hz, 8'-H); 0.96 (3H, t, $J = 7.4, 7.4$ Hz, 2- $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 0.95 (3H, t, $J = 7.4, 7.4$ Hz, 4'- $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 0.88 (3H, t, $J = 7.4, 7.4$ Hz, 3'- $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 0.87 (3H, t, $J = 7.4, 7.4$ Hz, 3- $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 0.56 (3H, t, $J = 7.4, 7.4$ Hz, 11- $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$) ppm.

¹³C-NMR, C₆D₆, 298 K:

230.05 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}$); 225.82 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}$); 212.27 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}$); 142.27 (s, 3'-C); 124.22 (d, $J = 149$ Hz, 4'-C); 104.08 (s, 3-C); 81.87 (s, 2-C); 80.43 (d, $J = 152$ Hz, 6-C); 66.83 (d, $J = 162$ Hz, 5-C); 56.14 (s, 1-C); 50.96 (d, $J = 134$ Hz, 4-C); 44.43 (d, $J = 127$ Hz, 10-C); 39.22 (d, $J = 139$ Hz, 7-C); 36.29 (d, $J = 120$ Hz, 9-C); 29.35 (t, $J = 125$ Hz, 8-C); 27.52 (t, $J = 127$ Hz, 2'- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 25.31 (t, $J = 127$ Hz, 5'- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 23.94 (t, $J = 136$ Hz, 2/3- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 22.59 (t, $J = 137$ Hz,

1- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 21.25 (t, $J = 128$ Hz, 11- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 14.63 (q, $J = 127$ Hz, 6'- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 14.58 (q, $J = 127$ Hz, 1'- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 14.21 (q, $J = 127$ Hz, 3- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 13.80 (q, $J = 124$ Hz, 2- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 13.60 (q, $J = 124$ Hz, 1- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 10.45 (q, $J = 124$ Hz, 11- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); - 6.76 (s, 11-C) ppm.

8.6 Umsetzung von 1 mit Diphenylacetylen (c)

280 mg (1.21 mmol) Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (**1**) werden in einem Photoreaktor in 250 ml Diethylether gelöst und mit 431 mg (2.42 mmol) Tolan (**c**) versetzt. Vor Beginn der Bestrahlung wird ein IR-Spektrum als Referenz aufgenommen. Sodann wird die UV-Bestrahlung gestartet. Die anfangs hellgelbe Lösung verfärbt sich bereits nach einigen Minuten nach orange. Das Ende der Reaktion wird anhand der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden der Ausgangsverbindung **1** festgestellt. Man entfernt die entstandenen Zersetzungsprodukte über eine mit Kieselgel belegte D-3-Fritte und zieht das Lösungsmittel anschließend am Hochvakuum bis zur Trockne ab. Das Reaktionsgemisch wird in einigen Millilitern *n*-Hexan aufgenommen. HPL-chromatographische Aufarbeitung liefert zwei neue Produkte.

1. Fraktion:

Tricarbonyl{ η^5 -6-(1',2'-diphenyl-vinyl)cyclohepta-2,4-dien-1-yl}mangan (**10**)

Gelber, mikrokristalliner Niederschlag

Ausbeute: 133.6 mg (27 % bez. auf **1**)

C₂₄H₁₉MnO₃, M = 410.35 g/mol ber.: C: 70.25 H: 4.67,
gef.: C: 70.7 H: 4.8.

IR (*n*-Hexan): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2020$ (s), 1951 (vs), 1941 (vs) cm^{-1} .

¹H-NMR, C₆D₆, 298 K:

7.14 – 6.89 (10H, m, *o*-, *m*-, *p*-H); 6.56 (1H, s, 2'-H); 4.96 (1H, d³, $J = 6.7, 5.5, 1.8$ Hz, 3-H); 4.77 (1H, dd, $J = 8.7, 5.5$ Hz, 4-H); 4.17 (1H, dd, $J = 10.2, 6.7$ Hz, 2-H); 3.65 (1H, d³, $J = 8.7, 3.5, 1.8$ Hz, 5-H); 3.43 (1H, dt, $J = 10.2, 3.5, 3.5$ Hz, 1-H); 2.89 (1H, d³, $J = 15.7, 10.2, 3.5$ Hz, 7-H); 2.17 (1H, m, $J = 15.7, 5.8, 3.5$ Hz, 7'-H); 1.71 (1H, m, $J = 10.2, 5.8, 3.5$ Hz, 6-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$, C_6D_6 , 298 K

223.25 (s, $\underline{\text{CO}}$); 145.37 (s, *i*-C); 141.31 (s, *i*-C); 137.43 (s, 1'-C); 129.50 (d, $J = 158$ Hz, *m*-C); 129.00 (d, $J = ?$, 2'-C)*); 128.94 (d, $J = 158$ Hz, *o*-C); 128.25 (d, $J = 159$ Hz, *o*-C); 127.76 (d, $J = 155$ Hz, *m*-C); 127.50 (d, $J = 154$ Hz, *p*-C); 126.88 (d, $J = 153$ Hz, *p*-C); 99.44 (d, $J = 161$ Hz, 3-C); 98.27 (d, $J = 169$ Hz, 2-C); 91.14 (d, $J = 171$ Hz, 4-C); 81.73 (d, $J = 157$ Hz, 1-C); 80.39 (d, $J = 153$ Hz, 5-C); 48.05 (t, $J = 129$ Hz, 6-C); 45.41 (d, $J = 129$ Hz, 7-C) ppm.

*) durch Signalüberlagerungen nicht exakt bestimmbar.

2. Fraktion:

Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6,7-diphenyl-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan (**11**)

Gelb-brauner, öliger Rückstand

Ausbeute: 118.8 mg (24 % bez. auf **1**)

C₂₄H₁₉MnO₃ ,	M = 410.35 g/mol	ber.:	C: 70.25	H: 4.67,
		gef.:	C: 70.6	H: 4.8.

IR (*n*-Hexan): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2020$ (w), 2011 (s), 1952 (w), 1934 (vs), 1923 (s) cm^{-1} .

 $^1\text{H-NMR}$, C_6D_6 , 298 K:

7.26 – 7.17 (4H, m, *o*-H); 6.98 – 6.89 (6H, m, *m*-H, *p*-H); 3.84 (1H, dd, $J = 7.1, 7.1$, 3-H); 3.68 (2H, dd, $J = 8.5, 7.1$, 2-H, 4-H); 3.08 (2H, d, $J = 8.5, 2.5, 0.9$, 1-H, 5-H); 1.57 (2H, m, $J = 14.0, 9.6$, 8-H, 9-H); 1.01 (2H, m, $J = 14.0, 9.6, 2.5$, 8'-H, 9'-H) ppm.

 $^{13}\text{C-NMR}$, C_6D_6 , 298 K:

224.31 (s, $\underline{\text{CO}}$); 138.72 (s, *i*-C); 131.10 (d, $J = 159$ Hz, *m*-C); 128.23 (d, $J = 158$ Hz, *p*-C); 127.76 (d, $J = 159$ Hz, *o*-C); 96.78 (d, $J = 161$ Hz, 3-C); 92.92 (s, 6-C, 7-C); 46.36 (d, $J = 162$ Hz, 2-C, 4-C); 40.25 (d, $J = 130$ Hz, 1-C, 5-C); 30.67 (t, $J = 130$ Hz, 8-C, 9-C) ppm.

8.7 Umsetzung von **1 mit 1-Trimethylsilyl-2-phenylacetylen (**d**)**

290 mg (1.25 mmol) Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (**1**) und 0.24 ml (1.25 mmol) 1-Trimethylsilyl-2-phenylacetylen (**d**) werden in einer mit *n*-Pentan gefüllten 300 ml Bestrahlungsapparatur gelöst und auf 233 K abgekühlt. Vor Beginn der Bestrahlung wird ein IR-Spektrum der Reaktionslösung als Referenz für die Reaktionskontrolle aufgenommen.

Anschließend bestrahlt man die hellgelbe Reaktionslösung 45 Minuten, wobei sie sich nach dunkelbraun verfärbt. Die Reaktion wird abgebrochen, sobald keine weitere Abnahme der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden der Ausgangsverbindung zu beobachten ist. Nach Entfernen der Zersetzungsprodukte über eine mit Kieselgur belegten D3-Fritte wird die Lösung am Hochvakuum zur Trockne gebracht. HPL-chromatographische Aufarbeitung liefert drei Produkte.

1. Fraktion:

6-Phenyl-7-trimethylsilyl-4-(1'-phenyl-2'-trimethylsilyl-vinyl)bicyclo[3.2.2]nona-2,6-dien (**12**)

Farbloses Öl

Ausbeute: 33.19 mg (6% bez. auf **1**)

C₂₉H₃₈Si₂ M = 442.79 g/mol

IR (*n*-Hexan): —

¹H-NMR, C₆D₆, 298 K:

7.45 (1H, d, *J* = 0.6 Hz, 2'-H); 7.08 – 7.22 (10H, m, *o*-, *m*-, *p*-H); 6.33 (1H, d³, *J* = 11.2, 8.5, 2.2 Hz, 6-H); 5.55 (1H, d³, *J* = 11.2, 3.5, 2.0 Hz, 5-H); 3.52 (1H, q, *J* = 3.5, 3.3, 2.2 Hz, 4-H); 3.15 (1H, m, *J* = 5.5, 3.3, 2.0, 1.8 Hz, 10-H); 3.06 (1H, d³, *J* = 8.5, 4.6, 2.0 Hz, 7-H); 2.32 (1H, m, *J* = 13.1, 10.0, 8.0, 2.0 Hz, 8-H); 2.16 (1H, m, *J* = 12.2, 10.2, 8.0, 5.5 Hz, 9-H); 2.11 (1H, m, *J* = 12.2, 10.0, 5.0, 1.8 Hz, 9'-H); 1.80 (1H, m, *J* = 13.1, 10.2, 5.0, 4.6 Hz, 8'-H); 0.04 (9 H, s, 2-Si(CH₃)₃); -0.05 (9 H, s, 11-Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR, C₆D₆, 298 K:

151.9 (s, 1'-C); 146.5 (s, 6-/7-C); 145.4 (s, *i*-C); 144.5 (d, *J* = 149 Hz, 2'-C); 140.9 (s, *i*-C); 134.3 (d, *J* = 153 Hz, 2-C); 131.7 (d, *J* = 155 Hz, 3-C); 129.7 (d, *J* = 158 Hz, *m*-C); 129.1 (d, *J* = ? Hz, *m*-C)^{*)}; 128.3 (d, *J* = 158 Hz, *o*-C); 127.8 (d, *J* = 158 Hz, *o*-C); 127.0 (d, *J* = ? Hz, *p*-C)^{*)}; 126.6 (d, *J* = 159 Hz, *p*-C); 51.8 (d, *J* = 122 Hz, 4-C); 46.4 (d, *J* = 130 Hz, 1-C); 36.6 (d, *J* = 128 Hz, 5-C); 31.0 (t, *J* = 127 Hz, 8-C); 28.1 (t, *J* = 127 Hz, 9-C); 0.7 (q, *J* = 119 Hz, 2-Si(CH₃)₃); 0.05 (q, *J* = 119 Hz, 7-Si(CH₃)₃) ppm.

^{*)} aufgrund von Signalüberlagerungen nicht exakt bestimmbar

2. Fraktion:

Tricarbonyl(η^{3:2}-6-trimethylsilyl-7-phenyl-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan (**13**)

Gelber, mikrokristalliner Niederschlag

Ausbeute: 152.34 mg (30 % bez. auf **1**)

C₂₁H₂₃MnO₃Si M = 406.44 g/mol

IR (*n*-Pentan): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2000$ (vs), 1918 (s), 1914 (vs) cm⁻¹.

¹H-NMR, C₆D₆, 298 K:

7.35 (2H, d, *J* = 7.5 Hz, *o*-H); 7.31 (2H, dd, *J* = 7.5, 7.2, *m*-H); 7.05 (1H, dd, *J* = 7.2, 7.2, *p*-H); 3.58 (1H, dd, *J* = 7.1, 6.8 Hz, 3-H); 3.44 (1H, d³, *J* = 8.3, 7.1, 1.8 Hz, 2-H); 3.20 (1H, d³, *J* = 8.5, 6.8, 1.8 Hz, 4-H); 2.90 (1H, dd, *J* = 8.3, 5.3, 0.9 Hz, 1-H); 2.71 (1H, dd, *J* = 8.5, 5.4, 0.9 Hz, 5-H); 1.50 (2H, m, *J* = 13.1, 12.4 Hz, 9'-H/8'-H); 1.19 (1H, m, *J* = 12.4, 5.3 Hz, 8-H); 0.90 (1H, m, *J* = 13.1, 5.4 Hz, 9-H); 0.10 (9H, s, 6-Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR, C₆D₆, 298 K:

224.84 (s, CO); 140.48 (s, *i*-C); 130.29 (d, *J* = 157 Hz, *m*-C); 127.79 (d, *J* = 161 Hz, *p*-C); 127.48 (d, *J* = 160 Hz, *o*-C); 97.39 (s, 7-C); 95.44 (d, *J* = 161 Hz, 3-C); 79.03 (s, 6-C); 44.20 (d, *J* = 171 Hz, 2-C); 42.82 (d, *J* = 170 Hz, 4-C); 39.58 (d, *J* = 136 Hz, 1-C); 34.62 (d, *J* = 138 Hz, 5-C); 31.13 (t, *J* = 128 Hz, 9-C); 30.19 (t, *J* = 127 Hz, 8-C); 1.53 (q, *J* = 120 Hz, 6-Si(CH₃)₃) ppm.

3. Fraktion:

Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -6-phenyl-7-trimethylsilyl-4-(1'-phenyl-2'-trimethylsilyl-vinylen-carbonyl)-bicyclo[3.2.2]nona-2,6-dien}mangan (**14**)

Gelber Niederschlag

Ausbeute: 167.32 mg (22 % bez. auf **1**)

C₃₃H₃₇MnO₄Si₂ M = 608.77 g/mol

IR (*n*-Pentan): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2016$ (vs), 1944 (s), 1937 (vs) cm⁻¹.

¹H-NMR, C₆D₆, 298 K:

6.98 – 7.35 (10H, m, *o*-, *m*-, *p*-H); 4.75 (1H, d, *J* = 9.4, 3.7, 3-H); 3.97 (1H, dd, *J* = 9.4, 8.4, 4-H); 3.90 (1H, dd, *J* = 3.7 Hz, 2-H); 3.48 (1H, dd, *J* = 8.4, 5.5 Hz, 5-H); 3.12 (1H, s, *J* = 5.5, 1-H); 1.65 (2H, m, *J* = 9.6, 8.6, 5.5 Hz, 8-/8'-H); 1.35 (1H, m, *J* = 13.5, 6.6, 9-H); 1.05 (1H, m, *J* = 13.5, 7.7, 6.7, 5.4 Hz, 9'-H); 0.11 (9H, s, 7-Si(CH₃)₃); - 0.02 (9H, s, 2'-Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR, C₆D₆, 298 K:

228.19 (s, CO); 221.65 (s, CO); 219.32 (s, CO); 194.85 (s, CO); 167.75 (s, 1'-C); 160.84 (s, 2'-C); 154.94 (s, *i*-C); 144.01 (s, *i*-C); 128.45 (d, *J* = 157 Hz, *o*-C); 128.35 (d, *J* = 157 Hz, *o*-

C); 127.81 (d, $J = 159$ Hz, m -C); 125.75 (d, $J = 158$ Hz, p -C); 124.17 (d, $J = 159$ Hz, p -C); 114.30 (d, $J = 157$ Hz, 2-C); 101.79 (s, 6-C); 95.50 (s, 7-C); 89.32 (d, $J = 158$ Hz, 3-C); 65.97 (d, $J = 129$ Hz, 4-C); 47.88 (d, $J = 132$ Hz, 1-C); 39.62 (d, $J = 134$ Hz, 5-C); 30.24 (t, $J = 131$ Hz, 8-C); 26.55 (t, $J = 127$ Hz, 9-C); 1.87 (q, $J = 119$ Hz, 7-Si(CH₃)₃); 0.87 (q, $J = 119$ Hz, 2'-Si(CH₃)₃) ppm.

8.8 Umsetzung von 1 mit 1-Phenylacetylen (e)

In einer Bestrahlungsapparatur werden 300 mg (1.29 mmol) Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (**1**) in *n*-Hexan gelöst und auf 233 K abgekühlt. 0.28 ml (2.58 mmol) Phenylacetylen (**e**) werden in einigen Millilitern *n*-Hexan gelöst und zur Vermeidung von Polymerisationsprodukten portionsweise während der UV-Bestrahlung innerhalb von 45 Minuten zugegeben. Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung von hellgelb nach rotbraun. Das Reaktionsende wird IR-spektroskopisch anhand des Maximums der neu gebildeten $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden bestimmt. Anschließend wird die Lösung auf RT erwärmt, der entstandene Niederschlag über eine mit Kieselgur belegte D3-Fritte abfiltriert. Die Reaktionslösung wird am Hochvakuum auf ca. 10 ml eingengt und die konzentrierte Lösung HPL-chromatographisch aufgearbeitet.

1. Fraktion:

Tricarbonyl{ η^5 -6-(2'-phenyl-vinyl)-2,4-cycloheptadien-1-yl}mangan (**15**)

Hellgelber Niederschlag

Ausbeute: 99.36 mg (23 % bez. auf **1**)

C₁₈H₁₅MnO₃ M = 334.25 g/mol

IR (*n*-Pentan): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2019$ (s), 1950 (vs), 1940 (s) cm⁻¹.

¹H-NMR, C₆D₆, 298 K:

7.26 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, o -H); 7.24 - 7.16 (3 H, m, m -, p -H); 6.06 (1H, ABX-Sys., $J = 15.7$ Hz, 2'-H); 6.05 (1H, ABX-Sys., $J = 15.7, 7.7$ Hz, 1'-H); 5.00 (1H, d³, $J = 6.5, 5.6, 1.6, 0.9$ Hz, 3-H); 4.69 (1H, dd, $J = 8.9, 5.6$ Hz, 4-H); 4.23 (1H, dd, $J = 10.3, 6.5$ Hz, 2-H); 3.37 (1H, dt, $J = 10.3, 4.0, 3.5, 0.9$ Hz, 1-H); 3.18 (1H, d³, $J = 8.9, 2.8, 1.6$ Hz, 5-H); 2.53 (1H, d³, $J = 15.8,$

8.7, 4.0 Hz, 7'-H); 2.00 (1H, m, $J = 15.8, 6.5, 3.5, 0.8$ Hz, 7-H); 1.61 (1H, m, $J = 8.7, 7.7, 6.5, 2.8$ Hz, 6-H) ppm.

^{13}C -NMR, C_6D_6 , 298 K:

223.37 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}$); 137.43 (s, i -C); 133.30 (d, $J = 155$ Hz, 1'-C); 129.76 (d, $J = 155$ Hz, 2'-C); 128.80 (d, $J = 161$ Hz, o -C); 127.58 (d, m -C); 126.54 (d, p -C); 99.58 (d, $J = 162$ Hz, 3-C); 97.79 (d, $J = 160$ Hz, 2-C); 91.54 (d, $J = 168$ Hz, 4-C); 81.51 (d, $J = 154$ Hz, 1-C); 80.25 (d, $J = 153$ Hz, 5-C); 46.47 (t, $J = 128$ Hz, 7-C); 41.08 (d, $J = 129$ Hz, 6-C) ppm.

2. Fraktion:

Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -2,11-diphenyl-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl)mangan (**16**)
gelber, mikrokristalliner Niederschlag

Ausbeute: 141.0 mg (25 % bez. auf **1**)

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{MnO}_3$ $M = 436.39$ g/mol

IR (n -Pentan): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2010$ (vs), 1940 (vs), 1919 (vs) cm^{-1} .

^1H -NMR, CD_2Cl_2 , 298 K:

7.76 (2H, d, $J = 7.7$ Hz, o -H); 7.42 – 7.27 (2H, m, $J = 7.7, 7.3$ Hz, m -H); 7.34 – 7.12 (5H, m, o -, m -, p -H) 7.06 (1H, dd, $J = 7.3$ Hz, p -H); 4.47 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, 3-H); 4.35 (1H, dd, $J = 8.1, 8.1$ Hz, 6-H); 4.26 (1H, d, $J = 5.9$ Hz, 1-H); 4.14 (1H, dt, $J = 6.2, 5.9, 3.5$ Hz, 4-H); 4.12 (1H, dd, $J = 8.1, 5.9, 1.6$ Hz, 5-H); 3.19 (1H, dt, $J = 8.1, 3.3, 3.3$ Hz, 7-H); 2.64 (1H, q, $J = 6.6, 6.2, 5.9, 1.6, 1.1$ Hz, 10-H); 1.75 (2H, m, $J = 3.3, 3.3$ Hz, 8-, 8'-H); 1.34 (2H, m, $J = 6.6, 1.1$ Hz, 9-, 9'-H) ppm.

^{13}C -NMR, C_6D_6 , 298 K:

229.28 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}$); 223.86 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}$); 212.82 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}$); 153.44 (s, i -C); 134.67 (s, i -C); 128.88 (d, $J = 161$ Hz, o -C); 128.60 (d, $J = 161$ Hz, p -C); 128.46 (d, $J = 157$ Hz, o -C); 128.36 (d, $J = 156$ Hz, m -C); 128.11 (d, $J = 158$ Hz, m -C); 123.25 (d, $J = 159$ Hz, p -C); 97.18 (s, 2-C); 82.79 (d, $J = 158$ Hz, 5-C); 72.08 (d, $J = 161$ Hz, 6-C); 60.78 (d, $J = 170$ Hz, 3-C); 48.31 (d, $J = 137$ Hz, 7-C); 46.57 (d, $J = 137$ Hz, 10-C); 43.39 (d, $J = 131$ Hz, 1-C); 40.64 (d, $J = 132$ Hz, 4-C); 24.76 (t, $J = 125$ Hz, 8-C); 18.47 (t, $J = 127$ Hz, 9-C); -12.25 (s, 11-C) ppm.

8.9 Umsetzung von **1** mit Trimethylsilylacetylen (**f**)

Eine Lösung aus 270 mg (1.16 mmol) Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (**1**) in 250 ml *n*-Pentan wird in einem Photoreaktor auf 233 K abgekühlt und mit 0.16 ml (1.16 mmol) Trimethylsilylacetylen (**f**) versetzt. Unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstroms wird die Reaktionslösung einer 45 minütigen UV-Bestrahlung ausgesetzt. Der Abbruch der Reaktion erfolgt sobald keine Änderung der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden der Ausgangsverbindung zu beobachten ist. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibende ölige Rückstand wird in wenig *n*-Hexan aufgenommen und HPL-chromatographisch aufgearbeitet. Abzug des Lösungsmittels und Umkristallisation aus *n*-Pentan liefert einen mikrokristallinen, gelben Niederschlag.

Tricarbonyl{ $\eta^{2:2:1}$ -2,11-bis(trimethylsilyl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl}mangan (**17**)

Ausbeute: 174.47 mg (35 % bez. auf **1**)

C₂₀H₂₉MnO₃Si₂ M = 428.56 g/mol ber.: C: 56.05 H: 6.82,
gef.: C: 56.4 H: 6.9.

IR (*n*-Pentan): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2006$ (vs), 1929 (s), 1920 (vs) cm^{-1} .

¹H-NMR, C₆D₆, 298 K:

3.74 (1H, dd, $J = 8.5, 7.9$ Hz, 6-H); 3.25 (1H, dt, $J = 6.2, 5.8, 3.8$ Hz, 4-H); 3.12 (1H, d, $J = 3.8, 3$ -H); 2.97 (1H, dd, $J = 8.5, 5.8, 1.0, 1.0$ Hz, 5-H); 2.91 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, 1-H); 2.23 (1H, dt, $J = 7.9, 3.3, 3.3, 1.0$ Hz, 7-H); 1.88 (1H, q, $J = 6.2, 5.6, 5.6, 2.2, 1.0$ Hz, 10-H); 1.31 (1H, m, $J = 14.2, 8.8, 7.3, 5.6$ Hz, 9-H); 1.22 (1H, m, $J = 14.2, 10.8, 6.5, 2.2$ Hz, 9'-H); 0.98 (1H, m, $J = 13.0, 7.3, 6.5, 3.3$ Hz, 8-H); 0.95 (1H, m, $J = 13.0, 10.8, 8.8, 3.3$ Hz, 8'-H); 0.39 (9H, s, 2-Si(CH₃)₃); 0.20 (9H, s, 11-Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR, C₆D₆, 298 K:

228.74 (s, $\underline{\text{CO}}$); 228.35 (s, $\underline{\text{CO}}$); 211.64 (s, $\underline{\text{CO}}$); 78.79 (d, $J = 158$ Hz, 6-C); 75.65 (s, 2-C); 65.26 ($J = 161$ Hz, 5-C); 61.45 (d, $J = 171$ Hz, 3-C); 47.25 (d, $J = 138$ Hz, 4-C); 46.63 (d, $J = 142$ Hz, 7-C); 43.96 (d, $J = 127$ Hz, 10-C); 36.46 (d, $J = 136$ Hz, 1-C); 28.22 (t, $J = 128$ Hz, 9-C); 17.09 (t, $J = 129$ Hz, 8-C); 1.36 (q, $J = 118$ Hz, 2-Si($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₃); - 0.07 (q, $J = 120$ Hz, 11-Si($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₃); - 14.82 (s, 11-C) ppm.

8.10 Umsetzung von **1** mit *tert*-Butylacetylen (**g**)

In einer 300 ml Bestrahlungsapparatur werden 309 mg (1.33 mmol) der Ausgangsverbindung **1** in Diethylether gelöst, mittels eines Kryostaten auf -40°C abgekühlt und mit einer äquimolaren Mengen an *tert*-Butylacetylen (**g**), 0.162 ml (1.33 mmol), versetzt. Nach Aufnahme eines IR-Spektrums als Referenz wird die UV-Bestrahlung begonnen. Die hellgelbe Reaktionslösung verfärbt sich binnen weniger Minuten nach braun. Der Abbruch der Reaktion erfolgt, wenn keine weitere Abnahme der Eduktbanden im IR-Spektrum zu erkennen ist. Nach Entfernen der Zersetzungsprodukte wird das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen. Der verbleibende ölige Rückstand wird säulenchromatographisch an Al_2O_3 (50 cm, $\varnothing = 2$ cm) mit *n*-Pentan bei -20°C aufgearbeitet.

Umkristallisation des Produktes bei -40°C aus *n*-Pentan liefert orange-gelbe Kristalle.

Tricarbonyl $\{\eta^{2:2:1}$ -2,11-bis(*tert*-butyl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]*undeca*-2,5-dien-11-yl}mangan (**18**)

Ausbeute: 215.3 mg (41 % bez. auf **1**)

C₂₂H₂₉MnO₃, M = 396.41 g/mol ber.: C: 66.66 H: 7.37,
gef.: C: 66.0 H: 7.4.

IR (*n*-Pentan): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2000$ (vs), 1922 (s), 1912 (s) cm^{-1} .

¹H-NMR, C₆D₆, 298 K:

3.73 (1H, dd, $J = 8.5, 8.4$ Hz, 6-H); 3.21 (1H, d³, $J = 8.5, 5.6, 0.9, 0.9$ Hz, 5-H); 3.11 (1H, dd, $J = 5.8, 5.6, 4.4$ Hz, 4-H); 3.04 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, 3-H); 2.76 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, 1-H); 2.33 (1H, dd (br), $J = 8.4, 5.6, 1.8, 0.9, < 0.5$ Hz, 7-H); 1.79 (1H, q, $J = 5.8, 5.6, 5.5, 0.9, < 0.5$ Hz, 10-H); 1.36 (1H, m, $J = 12.0, 9.5, 9.5, 5.6$ Hz, 9-H); 1.31 (1H, m, $J = 11.5, 9.5, 6.0, 5.6$ Hz, 8-H); 1.27 (9H, s, 2-C(CH₃)₃); 1.16 (1H, m, $J = 12.0, 10.3, 6.0, 2.2$ Hz, 9'-H); 1.12 (9H, s, 11-C(CH₃)₃); 0.91 (1H, m, $J = 11.5, 10.3, 9.5, 1.8$ Hz, 8'-H) ppm.

¹³C-NMR, C₆D₆, 298 K:

229.44 (s, CO); 229.15 (s, CO); 211.43 (s, CO); 102.87 (s, 2-C); 78.52 (d, $J = 161$ Hz, 6-C); 66.55 (d, $J = 162$ Hz, 5-C); 54.40 (d, $J = 168$ Hz, 3-C); 47.79 (d, $J = 134$ Hz, 4-C); 44.60 (d, $J = 127$ Hz, 7-/10-C); 44.48 (d, $J = 127$ Hz, 7-/10-C); 39.94 (s, 2-C(CH₃)₃); 36.60 (s, 11-C(CH₃)₃); 35.89 (d, $J = 135$ Hz, 1-C); 31.72 (q, $J = 125$ Hz, 2-/11-C(CH₃)₃); 29.42 (t, $J = 126$ Hz, 8-C); 18.25 (t, $J = 127$ Hz, 9-C); -2.97 (s, 11-C) ppm.

8.11 Umsetzung von **1** mit Ethoxyacetylen (**h**)

In einer 300 ml Bestrahlungsapparatur werden 292 mg (1.26 mmol) $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_3]$ (**1**) in *n*-Pentan gelöst und auf 233 K abgekühlt. Anschließend wird die Lösung mit 0.12 ml (1.26 mmol) Ethoxyacetylen (**h**) versetzt und mit der UV-Bestrahlung begonnen. Während einer Bestrahlungsdauer von 35 Minuten ändert sich die Farbe von hellgelb nach orangegelb. Danach wird das Produktgemisch mittels einer D3-Fritte vom entstandenen Niederschlag befreit und im Hochvakuum bis zur Trockne eingeeengt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Aluminiumoxid liefert außer der nicht umgesetzten Ausgangsverbindung **1**, Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6-ethoxy-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan (**19**), welches nach Umkristallisation bei -40°C aus *n*-Pentan in Form gelber Kristalle anfällt.

1. Fraktion:

Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (**1**)

2. Fraktion (*n*-Pentan:Ether = 10 : 1):

Tricarbonyl($\eta^{3:2}$ -6-ethoxy-bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-yl)mangan (**19**)

Ausbeute: 153 mg (42 % bez. auf **1**)

C₁₄H₁₅MnO₄	M = 302.21 g/mol	ber.:	C: 55.64	H: 5.00,
		gef.:	C: 56.1	H: 5.1

IR (*n*-Pentan): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2008$ (s), 1923 (vs) cm^{-1} .

¹H-NMR, C₆D₆, 298 K:

3.79 (1H, dd, $J = 7.2, 6.6$ Hz, 3-H); 3.69 (1H, d³, $J = 8.7, 7.2, 1.7$ Hz, 4-H); 3.29 (2H, dd/dq, $J = 9.3, 6.9, 6.6, 1.7$ Hz, 2-H/10'-H); 2.83 (1H, dq, $J = 9.3, 6.9$ Hz, 10-H); 2.66 (1H, m, $J = 8.7, 2.6$ Hz, 5-H); 2.38 (1H, dd, $J = 8.4, 2.6$ Hz, 7-H); 2.06 (1H, q, $J = 8.4, 6.6, 2.6$ Hz, 1-H); 1.53 (1H, m, $J = 13.5, 10.2, 5.8$ Hz, 9-H); 1.19 (2H, m, $J = 13.5, 13.3, 10.2, 9.6, 2.6$ Hz, 8-H/9'-H); 1.03 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, 11-CH₃); 0.53 (1H, m, $J = 13.3, 9.6, 6.6$ Hz, 8'-H) ppm.

¹³C-NMR, C₆D₆, 298 K:

227.65 (s, CO); 223.81 (s, CO); 223.25 (s, CO); 136.42 (s, 6-C); 94.50 (d, $J = 161$ Hz, 3-C); 62.12 (t, $J = 145$ Hz, 10-C); 50.11 (d, $J = 159$ Hz, 2-C); 42.29 (d, $J = 167$ Hz, 4-C); 38.49 (d,

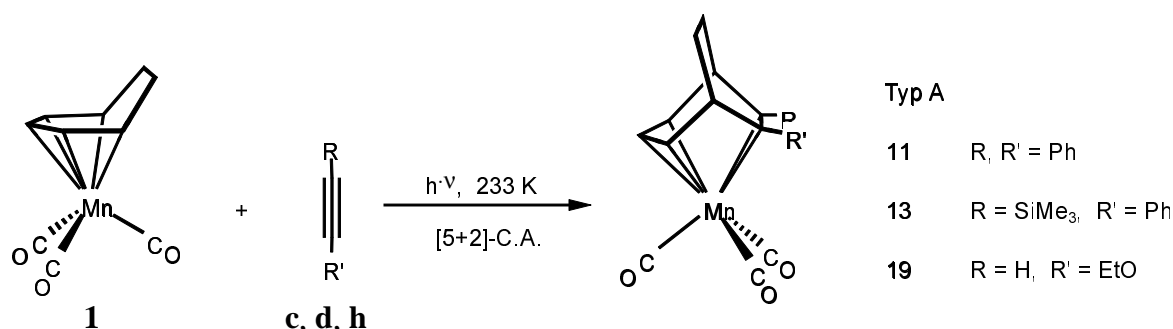
$J = 164$ Hz, 7-C); 34.88 (d, $J = 137$ Hz, 5-C); 32.59 (d, $J = 135$ Hz, 1-C); 31.19 (t, $J = 127$ Hz, 8-C); 30.97 (t, $J = 129$ Hz, 9-C); 13.61 (q, $J = 127$ Hz, 11-C) ppm.

6 Zusammenfassung

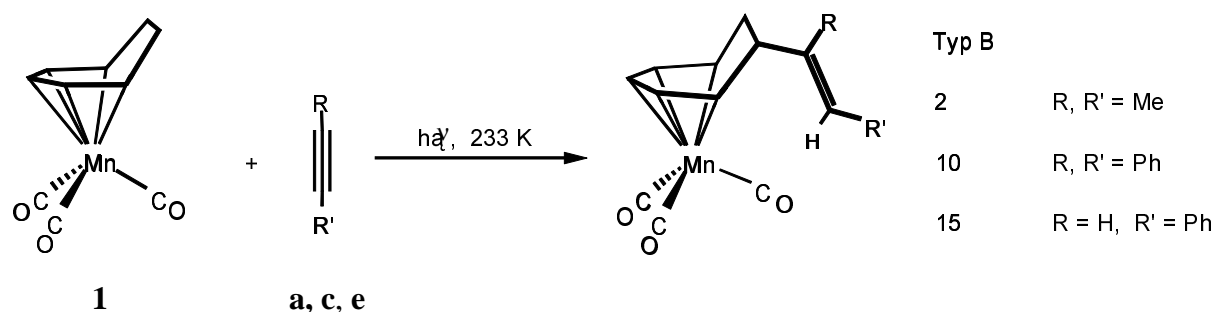
In der vorliegenden Arbeit wurde die Photoreaktivität von Tricarbonyl(η^5 -cyclohepta-2,4-dien-1-yl)mangan (**1**) gegenüber ausgewählten symmetrischen und unsymmetrischen Alkinen untersucht. Die neu dargestellten Verbindungen wurden säulen- und HPL-chromatographisch gereinigt und mittels IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie sowie CH-Analysen charakterisiert. Des Weiteren wurden zur Unterstützung der Konstitutionsaufklärung H,H-korrelierte $^1\text{H-NMR}$ - sowie 2D-NMR-Spektren herangezogen. Die erhaltenen Produkte können in neun verschiedene Verbindungsklassen eingeteilt werden.

Für die Verbindungen Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetramethyl-9-(2'-buten-2'-yl)tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl)mangan (**5**), Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,6,7,8,9,11-octamethyltricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5,8-trien-11-yl)mangan (**6**) und Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-11-ethyliden-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2-en-6-yl)mangan (**7**) gelang es zudem, geeignete Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse zu erzeugen.

Bei den photochemischen Umsetzungen von Tricarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)mangan (**1**) mit den Alkinen Diphenylacetylen (**c**), 1-Phenyl-2-trimethylsilylacetylen (**d**) und Ethoxyacetylen (**h**) lassen sich die Komplexe **11**, **13** und **19** isolieren, die der Verbindungsklasse **A** zugeordnet werden können. Hierbei addiert eine Alkin-Einheit unter einer formalen [5+2]-Cycloaddition an den Cycloheptadienylliganden von **1** unter Ausbildung eines $\eta^{3:2}$ -gebundenen, bicyclischen [3.2.2]nona-3,6-dien-1-yl-Liganden.

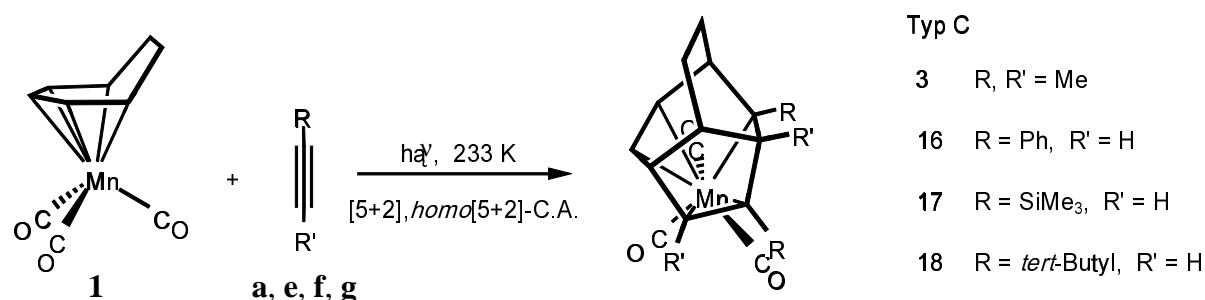


Werden die Alkine 2-Butin (**a**), Diphenylacetylen (**c**) und 1-Phenylacetylen (**e**) als Reaktionspartner von **1** eingesetzt, so isoliert man ein weiteres 1:1-Addukt, welches aus einer einfachen CC-Verknüpfung mit anschließendem 1,8-H-Shift zwischen dem Cycloheptadienylliganden und dem Alkin hervorgeht.

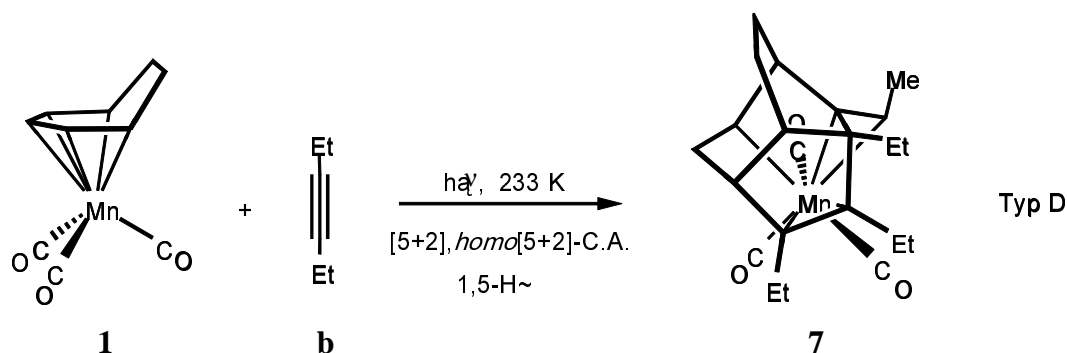


Als ein Folgeprodukt des **Typs A** können die Verbindungen **3**, **16**, **17** und **18** angesehen werden. Durch eine *homo*[5+2]-Cycloaddition eines zweiten Äquivalents Alkin an den Bicyclus, entstehen Tricarbonyl-Mangan-Verbindungen, deren Tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl-Liganden über eine $\eta^{2:2:1}$ -Koordination an das Zentralatom gebunden sind.

Beim Einsatz der unsymmetrischen Alkine **e**, **f** und **g** erfolgt der Aufbau des Liganden dermaßen, daß eine alternierende Reihenfolge der Substituenten am Tricyclus zu erkennen ist. Dabei findet die erste CC-Verknüpfung zwischen dem zweiten Alkin und dem Bicyclus an der sterisch weniger aufwendigen Seite statt. Das Ergebnis entspricht somit einer formalen [5+2],*homo*[5+2]-Cycloaddition.

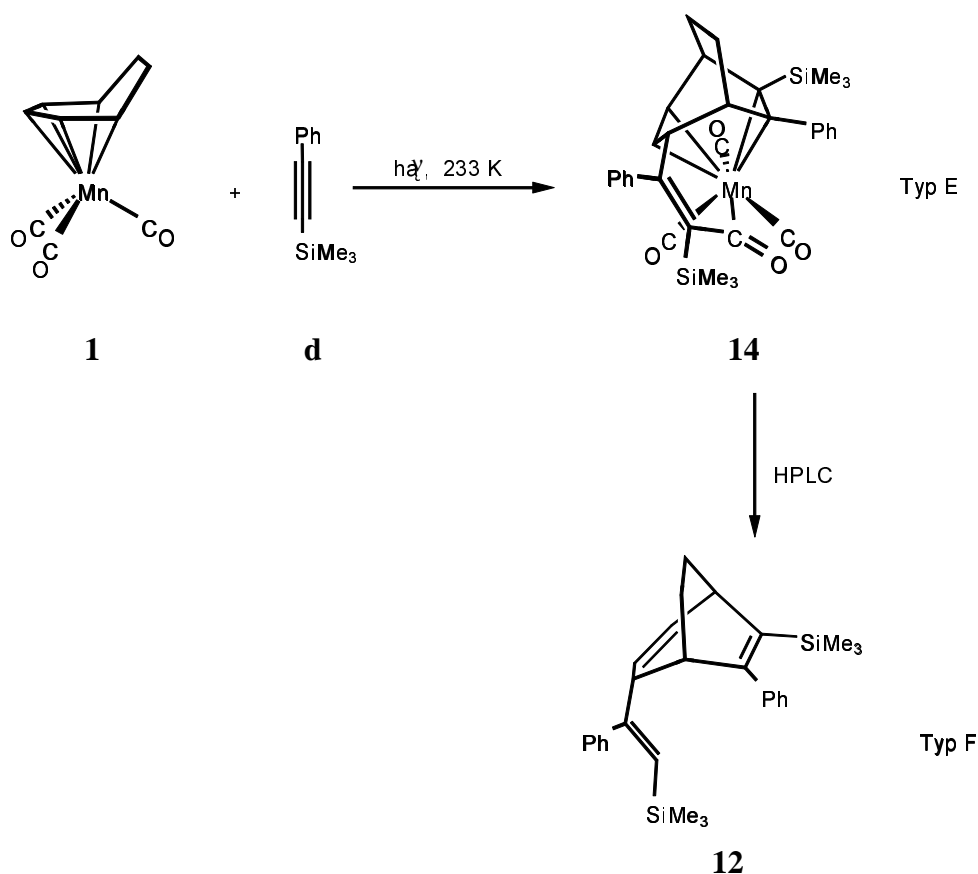


Wird 3-Hexin photolytisch mit **1** umgesetzt, so isoliert man nach HPL-chromatographischer Aufarbeitung, neben dem bereits literaturbekannten Komplex **8** ^[91], Tricarbonyl($\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-11-ethyliden-tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2-en-6-yl)mangan (**7**), das aus einer vergleichbaren Reaktion mit einer anschließenden 1,5-H-Verschiebung entsteht.

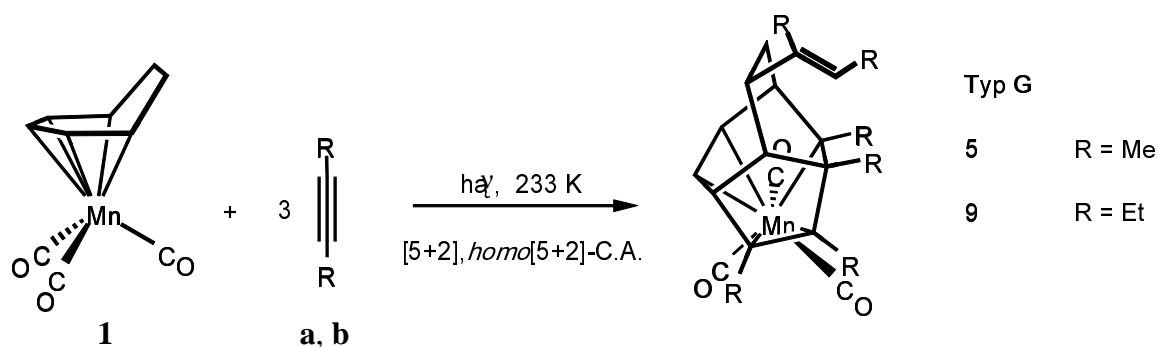


Auffallend für die Verbindungsklassen **E** und **F** sind die nicht vollständig abgeschlossenen $[5+2], \text{homo}[5+2]$ -Cycloadditionen. Bedingt durch die voluminösen Reste des Alkins 1-Trimethylsilyl-2-phenylacetylen (**d**), kommt es lediglich zur Ausbildung des $[5+2]$ -Cycloadduktes, gefolgt von einer einfachen CC-Bindungsknüpfung eines zweiten Äquivalents Alkin an die 4-Position des Bicyclus. Der Ringschluß unterbleibt aufgrund der sterischen Hinderung der Reste. Die Koordination und Absättigung des Komplexes **14** gelingt durch eine CO-Insertion zwischen dem Vinylen in 4-Position und dem Zentralatom sowie über die beiden Doppelbindungen des Bicyclus.

Als ein Nebenprodukt der photochemischen Umsetzung von **1** mit **d** kann 6-Phenyl-7-trimethylsilyl-4-(1'-phenyl-2'-trimethylsilyl-vinyl)bicyclo[3.2.2]nona-2,6-dien als Metall-freie Verbindung **12** nach HPL-chromatographischer Aufarbeitung isoliert werden. Der Aufbau entspricht dem der Verbindung **14**. Somit kann Verbindung **12** als ein Zersetzungsprodukt von **{27}** angesehen werden. Der zur Absättigung der Radikals nötige Wasserstoff stammt aus dem Lösungsmittel.

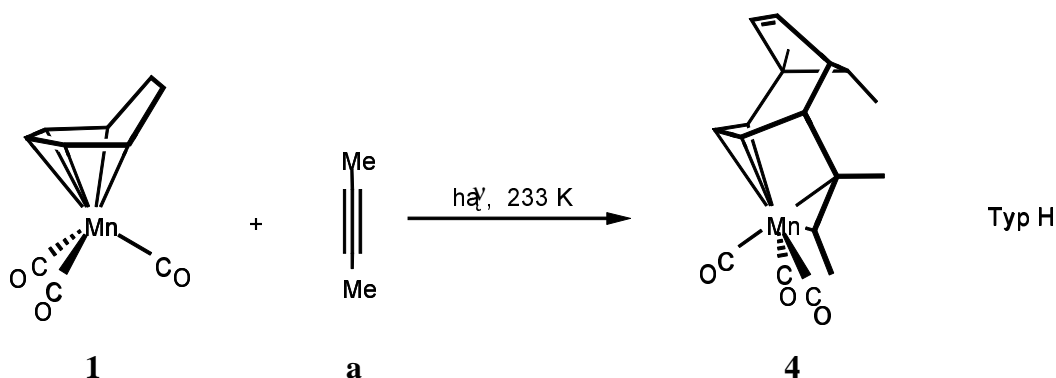


Die Verknüpfung dreier Alkin-Einheiten durch eine einfache CC-Verknüpfung gefolgt von einem 1,8-H-Shift sowie einer darauf folgenden $[5+2]$, *homo* $[5+2]$ -Cycloaddition wird bei der UV-Bestrahlung der Alkine 2-Butin (**a**) und 3-Hexin (**b**) in Gegenwart von **1** beobachtet. Die resultierenden Tricarbonyl-Mangan-Verbindungen **5** und **9** besitzen einen $\eta^{2:2:1}$ -koordinierten Tricyclo[5.3.1.0^{4,10}]undeca-2,5-dien-11-yl-Liganden, der an den Positionen 1-, 2-, 3- und 11-Methyl- bzw. Ethyl-Substituenten besitzt. Des weiteren ist eine substituierte Vinyl-Einheit in 9-Stellung des Liganden zu erkennen.



Als ein weiteres Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von **1** mit 2-Butin kann Tricarbonyl $\{\eta^{3:2}$ -1,9-dimethyl-5-(2'-buten-2'-yl)bicyclo[4.2.1]nona-3,7-dien-2-yl}mangan (**4**)

isoliert werden. Die Anzahl der in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren gefundenen Protonen und Kohlenstoffatome sprechen für die Anlagerung von zwei Einheiten 2-Butin an den Cycloheptadienylliganden von **1**. Auffällig hierbei erscheint die Ringerweiterung vom Sieben- zum $\eta^{3:2}$ -koordinierten Achtring. Dies kann nur über eine Cyclopropan-haltige Zwischenstufe geschehen. Hierzu muß das erste an den Komplex **1** addierte 2-Butin, abweichend von den bisherigen Reaktionsschemata, einen Carben-artigen Aufbau besitzen, der aus einer 1,4-H-Verschiebung resultiert. Die folgende Anlagerung an den noch η^5 -koordinierten Cycloheptadienylliganden liefert das Cyclopropan-Intermediat, welches aufgrund der hohen Ringspannung unter Ringerweiterung aufbricht. Eine nachfolgende zweite 1,4-H-Verschiebung sowie die Addition der zweiten 2-Butin-Einheit an 5-Position des Liganden gefolgt von einem 1,6-H-Shift schließt den Aufbau des Komplexes **4** ab.



Die Molekülstruktur des Komplexes **6**, der ebenfalls bei der photochemischen Umsetzung von Tricarbonyl(η^5 -cyclohepta-2,4-dien-1-yl)mangan (**1**) mit 2-Butin anfällt, zeigt, daß der Komplex formal aus einem Tricarbonyl-Mangan- C_3H_3 -Fragment sowie vier 2-Butin-Einheiten entstanden ist. Die Bildung dieser Verbindung dürfte bis zur Zwischenstufe **{27}** analog zum $[5+2]$,*homo* $[5+2]$ -Cycloaddukt erfolgen. Im Unterschied dazu addiert sich nun ein drittes 2-Butin-Molekül an den koordinativ ungesättigten Komplex, so daß nach Insertion in die Mangan-Kohlenstoff- σ -Bindung eine Kette von vier sp^2 -Kohlenstoffen vom Liganden ausgeht. Eine erneute Bindungsknüpfung mit dem Bicyclus sowie eine darauf folgende zweifache Ringspaltung des ursprünglichen Siebenrings führt zum substituierten Intermediat **{21}**, das sodann durch formale $[5+2]$,*homo* $[5+2]$ -Cycloaddition den Komplex **6** ergibt.

7 Literaturverzeichnis

- [1] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Auflage, B.G.Teubner Verlag, Stuttgart, **1990**.
- [2] J. P. Collmann, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**, Part I., S. 295-305.
- [3] D. Munro, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3475.
- [4] M. E. Baikie, O. S. Mills, P. L. Pauson, J. Valentine, *Chem. Commun.*, **1965**, 425.
- [5] M. A. Hashmi, J. D. Munro, P. L. Pauson, J. M. Williamson, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 240.
- [6] A. J. Pearson, *Acc. Chem. Res*, **1980**, *13*, 463.
- [7] T. Kaufmann, C. Beirich, A. Hansen, T. Möller, D. Wingbergmühle, *Chem. Ber.*, **1992**, *125*, 157.
- [8] B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. L. P. Randall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 456.
- [9] J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.*, **1989**, 291.
- [10] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1970**.
- [11] P. L. Pauson in *Organometallics in Organic Synthesis Vol. 1* (Hrsg.: A. de Meijere, H. Tom Dieck), Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, **1987**, S. 233.
- [12] K. Masuda, H. Ohkita, S. Kurumatani, K. Itoh, *Organometallics*, **1993**, *12*, 2221.
- [13] P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, *Tetrahedron*, **1981**, *37*, 1973.
- [14] K. Tamao, K. Kobayashi, Y. Ito, *Synlett.*, **1992**, *3*, 539.
- [15] J. D. Dunitz, V. Prelog, *Angew. Chem.*, **1960**, *72*, 896.
- [16] R. F. Bryan, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, **1960**, *43*, 3.
- [17] E. Huber-Buser, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, **1960**, *220*, 760.
- [18] R. A. Raphael, *Proc. Chem. Soc. London*, **1962**, 97.
- [19] J. Sicher, *Prog. Stereochemistry*, **1962**, *3*, 202.
- [20] A. C. Cope, M. M. Martin, M. A. McKervey, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **1966**, *20*, 119.
- [21] G. W. Klumpp, *Reaktivität in der Organischen Chemie Vol. 1*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1977**, S. 36.
- [22] E. R. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie Vol. 1*, 2. Aufl. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1986**, S. 156.

- [23] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl. John Wiley & Sons, New York, **1985**, S. 134.
- [24] R. E. Davis, T. A. Dodds, T.-H. Hseu, J. C. Wagnon, T. Devon, J. Tancrede, J. S. McKennis, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 7562.
- [25] S. Özkar, H. Kurz, D. Neugebauer, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *160*, 115.
- [26] C. G. Kreiter, E. Michels, H. Kurz, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *232*, 249.
- [27] E. Michels, W. S. Sheldrick, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.*, **1985**, *118*, 964.
- [28] E. Michels, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *252*, C1.
- [29] R. Eckert, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1997**.
- [30] C. G. Kreiter, R. Eckert, W. Frank, G. Reiß, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, *251*, 95.
- [31] I. Fischler, F.-W. Grevels, J. Leitich, S. Özkar, *Chem. Ber.*, **1991**, *124*, 2857.
- [32] K. Chaffee, J. B. Sheridan, A. Aistairs, *Organometallics*, **1992**, *11*, 18.
- [33] K. Chaffee, P. Huo, J. B. Sheridan, A. Barbieri, A. Aistairs, R. A. Lalancette, R. L. Ostrander, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 1900.
- [34] K. Mach, H. Antropiusova, P. Sedmera, V. Hanus, F. Turecek, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1983**, 805.
- [35] K. Mach, H. Antropiusova, L. Petrusova, P. Sedmera, V. Hanus, F. Turecek, *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 3295.
- [36] R. Klein, P. Sedmera, J. Cejka, K. Mach, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *436*, 143.
- [37] H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 745.
- [38] C. A. Merlic, H. D. Bendorf, *Organometallics*, **1993**, *12*, 559.
- [39] K. V. Gothelf, K. A. Jorgensen, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 5687.
- [40] C. Haase, C. R. Sarko, M. Di Mare, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 1777.
- [41] D. Seebach, R. Dahinden, R. E. Marti, A. K. Beck, D. A. Plattner, F. N. M. Kühnle, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 1788.
- [42] D. G. Bournier, L. Brammer, M. Green, G. Moran, A. G. Orpen, C. Reeve, C. J. Schaverien, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1985**, 1409.
- [43] T. Schmidt, F. Bienewald, *Books of Abstracts, XVI Int. Conf. On Organometallic Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Dalton Division, Univ. of Sussex*, **1994**, 19.
- [44] J. H. Rigby, H. S. Ateeq, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 6442.
- [45] J. H. Rigby, J. A. Henshilwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5122.

- [46] J. H. Rigby, K. M. Short, H. S. Ateeq, J. A. Henshilwood, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 5290.
- [47] J. H. Rigby, H. S. Ateeq, N. R. Charles, J. A. Henshilwood, K. M. Short, P. M. Sugathapala, *Tetrahedron*, **1993**, *49*, 5495.
- [48] J. H. Rigby, G. Ahmed, M. D. Ferguson, *Tetrahedron Letters*, **1993**, *34*, 5397.
- [49] J. H. Rigby, V. P. Sandanyaka, *Tetrahedron Letters*, **1993**, *34*, 935.
- [50] J. H. Rigby, F. C. Pigge, M. D. Ferguson, *Tetrahedron Letters*, **1994**, *35*, 8131.
- [51] K. Chaffee, H. Morcos, J. B. Sheridan, *Tetrahedron Letters*, **1995**, *36*, 1577.
- [52] H. Nagashima, K. Matsuda, K. Itoh, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *258*, C 15.
- [53] M. S. Green, S. M. Heathcock, T. W. Turney, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 204.
- [54] K. Itoh, K. Mukai, H. Nagashima, H. Nishiyama, *Chem. Lett.*, **1983**, 499.
- [55] K. Matsuda, H. Ohkita, S. Kurumatani, K. Itoh, *Organometallics*, **1993**, *12*, 2221.
- [56] M. E. Kopach, W. D. Harman, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 6506.
- [57] J. Gonzales, J. I. Koonz, L. M. Hodges, K. R. Nilson, L. K. Neely, W. Meyers, M. Sabat, W. D. Harman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3405.
- [58] Z. Goldschmidt, H. E. Gottlieb, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *329*, 39.
- [59] Z. Goldschmidt, H. E. Gottlieb, E. Genizi, D. Cohen, I. Goldberg, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *301*, 337.
- [60] Z. Goldschmidt, H. E. Gottlieb, D. Cohen, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *294*, 219.
- [61] H. Nehl, *Chem. Ber.*, **1994**, *12*, 2535.
- [62] K. S. Jerome, E. J. Parson, *Organometallics*, **1993**, *12*, 229.
- [63] R. Giordano, E. Sappa, G. Predieri, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *228*, 139.
- [64] P. A. Wender, T. E. Jenkins, S. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 1843.
- [65] P. A. Wender, H. Takahashi, B. Witulski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 4720.
- [66] M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 6139.
- [67] M. M. Gugelchuk, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 330.
- [68] B. M. Trost, A. S. K. Hashmi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 2183.
- [69] Y. Sato, T. Nishimata, M. Mori, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 6133.
- [70] A. Heumann, M. Reglier, *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 975.
- [71] B. M. Trost, J. R. Parquette, A. L. Marquart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3284.
- [72] C. G. Kreiter, K. Lehr in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds*, (Hrsg.: Y. Yersin, A. Volger), Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, **1987**, S. 271.

- [73] K. Lehr, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1989**.
- [74] C. G. Kreiter, K. Lehr, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 159, 406.
- [75] C. G. Kreiter, K. Lehr, G. Heeb, *Z. Naturforsch.*, **1991**, 46b, 94.
- [76] C. G. Kreiter, K. Lehr, R. Exner, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 411, 225.
- [77] C. G. Kreiter, K. Lehr, *Z. Naturforsch.*, **1991**, 46b, 1377.
- [78] C. G. Kreiter, K. Lehr, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 454, 199.
- [79] C. G. Kreiter, K. Lehr, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 448, 107.
- [80] C. G. Kreiter, K. Lehr, M. Leyendecker, W. S. Sheldrick und R. Exner, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 3.
- [81] U. Karcher, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1992**.
- [82] C. G. Kreiter, E. C. Koch, W. Frank, G. J. Reiß, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 490, 125.
- [83] C. G. Kreiter, E. C. Koch, W. Frank, G. J. Reiß, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 220, 77.
- [84] C. G. Kreiter, E. C. Koch, W. Frank, G. J. Reiß, *Z. Naturforsch.*, **1996**, 51B, 1473.
- [85] E. C. Koch, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1995**.
- [86] A. Bahrami, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1998**.
- [87] N. Wachter, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1998**.
- [88] C. G. Kreiter, N. K. Wachter, G. J. Reiß, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 655.
- [89] C. G. Kreiter, C. Fiedler, W. Frank, G. J. Reiß, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 490, 133.
- [90] C. G. Kreiter, C. Fiedler, W. Frank, G. J. Reiß, *Chem. Ber.*, **1995**, 128, 515.
- [91] C. Fiedler, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1995**.
- [92] F. HAQUE, J. MILLER, P. L. PAUSON, J. B. PD. TRIPATHI, *J. CHEM. SOC. (C)*, **1971**, 743.
- [93] D. M. Adams, *Metal-Ligand and related Vibrations*, E. Arnold Ltd., London **1967**
- [94] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, **1992**.
- [95] M. Hesse, H. Maier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 3. Auflage, **1987**.
- [96] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 3. Auflage, **1992**
- [97] Markus Melcher, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern, **1996**.
- [98] gNMR, *NMR-Spektren Bearbeitungs- und Simulations-Software*, Version 4.0.0, Ivory Soft (c/o CHEM Research GmbH, Frankfurt), **1997**.
- [99] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**.

- [100] DIAMOND, *Visual Crystal Structure Information System*, Version 2.0, Crystal Impact GbR, **1998**.
- [101] J. R. Bleeke, D. J. Rauscher, D. A. Moore, *Organomet.*, **1987**, 6, 2614.
- [102] M. A. Paz-Sandoval, P. Powell, *Organomet.*, **1984**, 3, 1026.
- [103] C. P. Casey, W. D. Jones, J. M. O'Conner, K. J. Haller, *Organomet.*, **1983**, 2, 535.
- [104] J. H. Rigby, H. S. Ateeq, N. R. Charles, S. V. Cuisiat, M. D. Ferguson, J. A. Henshilwood, A. C. Krüger, C. O. Ogbu, K. M. Short, M. J. Heeg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1382.
- [105] W. Chen, H.-J. Chung, C. Wang, J. B. Sheridan, M. L. Cote', R. A. Lalancette, *Organomet.*, **1996**, 15, 3337.
- [106] Alchemy III, *3D Molecular Modelling Software*, Tripos Associates, Inc., St. Louis, Missouri, **1992**.
- [107] C. Wang, J. B. Sheridan, H.-J. Chung, M. L. Cote', R. A. Lalancette, L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 8966.
- [108] L. A. Plaquette, J. M. Photis, R. P. Micheli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 7899.
- [109] D.D. Perrin, W.C.F. Amaregon, D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemical*, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford, **1980**.
- [110] Siemens SHELXTL-plus, Ver. 4.1, **1991**.

8 Anhang

8.1 Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **5**

Summenformel	$C_{22}H_{27}MnO_3$
Molmasse	394.38 g/mol
Farbe	dunkelgelb
Kristalldimensionen (mm)	$0.6 \times 0.4 \times 0.1$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$
Zellparameter	$a = 7.689(2) \text{ \AA}$ $b = 25.617(5) \text{ \AA}$ $c = 10.380(2) \text{ \AA}$ $\beta = 100.93(3)^\circ$
Zellvolumen	$2007.5(8) \text{ \AA}^3$
Z	4
Dichte (ber.)	1.305 g/cm^3
Meßtemperatur	293(2) K
Absorptionskoeffizient	0.675 mm^{-1}
F(000)	832
Diffraktometer	IPDS (Stoe, Darmstadt)
Strahlung	Mo-K α
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
2 θ -Bereich	$2.9^\circ \leq 2\theta \leq 48.4^\circ$
gemessene Reflexe	22146
unabhängige Reflexe	3137
beobachtete Reflexe	2929
Programm zur Strukturaufklärung	Siemens SHELXTL IRIS
Strukturaufklärung	direkte Methode
Programm zur Strukturverfeinerung	SHELXTL-plus
Verfeinerung	full-matrix least squares
Wichtung	$w = 1/\sigma^2(F)$
Zahl der verw. Parameter	292
R (alle Daten) *	0.0473
wR (alle Daten) *	0.0379
Restelektronendichte	$0.367/-0.264 \text{ e\AA}^{-3}$

* zu den R-Werten:

Die Struktur von **5** wurde auf der Basis von F Werten mit dem Programm-Paket SHELXTL-plus ^[110] verfeinert.

Tab. 8.1: Lageparameter der Nichtwasserstoffe von **5** ($\times 10^4$) mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]; definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mn(1)	643(1)	1358(1)	1125(1)	37(1)
O(1)	-1104(3)	492(1)	-491(3)	90(1)
O(2)	1731(3)	1829(1)	-1217(3)	95(1)
O(3)	-2921(3)	1810(1)	426(3)	92(1)
C(1)	1057(3)	1430(1)	3884(3)	37(1)
C(2)	958(3)	1916(1)	2993(3)	41(1)
C(3)	2446(3)	1966(1)	2482(3)	41(1)
C(4)	3745(3)	1533(1)	3012(3)	36(1)
C(5)	3557(3)	1120(1)	1958(3)	38(1)
C(6)	2579(3)	682(1)	1903(2)	38(1)
C(7)	1416(3)	533(1)	2892(3)	37(1)
C(8)	2420(3)	389(1)	4246(3)	43(1)
C(9)	3755(3)	812(1)	4800(3)	37(1)
C(10)	3077(3)	1359(1)	4255(3)	34(1)
C(11)	198(3)	1006(1)	2905(3)	37(1)
C(21)	6019(4)	1135(2)	6761(3)	72(1)
C(22)	4365(3)	814(1)	6284(3)	41(1)
C(23)	3575(4)	547(1)	7103(3)	56(1)
C(24)	4110(5)	525(2)	8580(3)	77(1)
C(31)	3058(4)	2435(1)	1801(3)	66(1)
C(32)	-436(4)	2339(1)	2960(3)	64(1)
C(33)	254(4)	1509(1)	5119(3)	57(1)
C(41)	-370(4)	822(1)	158(3)	54(1)
C(42)	1370(4)	1653(1)	-286(3)	58(1)
C(43)	-1494(4)	1651(1)	723(3)	57(1)
C(34)	-1693(3)	859(1)	3002(3)	59(1)

Tab. 8.2: Lageparameter der Wasserstoffatome von **5** ($\times 10^4$) mit isotropen U_{eq} -Werten [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]; definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix

Atom	x	y	z	U_{eq}
H(4)	4979	1621	3221	43(7)
H(5)	4195	1175	1259	57(8)
H(6)	2613	445	1191	23(5)
H(7)	776	217	2631	43(7)
H(81)	1593	344	4823	63(6)
H(82)	3043	67	4189	63(6)
H(9)	4819	726	4490	52(8)
H(10)	3559	1565	5010	54(8)
H(211)	6388	1298	6025	194(17)
H(212)	6947	911	7201	194(17)
H(213)	5768	1398	7359	194(17)
H(231)	2558	345	6718	65(9)
H(241)	3311	302	8929	159(12)
H(242)	4065	870	8933	159(12)
H(243)	5293	391	8817	159(12)
H(311)	4165	2357	1545	155(11)
H(312)	3207	2728	2389	155(11)
H(313)	2187	2517	1036	155(11)
H(321)	-1364	2213	3380	150(11)
H(322)	-921	2428	2065	150(11)
H(323)	94	2643	3414	150(11)
H(331)	-1005	1553	4869	81(6)
H(332)	760	1815	5578	81(6)
H(333)	506	1210	5681	81(6)
H(341)	-2387	1170	3006	67(5)
H(342)	-1686	668	3798	67(5)
H(343)	-2198	646	2264	67(5)

Tab.8.3: Anisotrope Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **5**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn(1)	36(1)	38(1)	36(1)	2(1)	2(1)	4(1)
O(1)	93(2)	62(1)	94(2)	1(1)	-37(1)	-17(1)
O(2)	108(2)	122(2)	55(2)	-19(2)	15(1)	37(2)
O(3)	52(1)	106(2)	107(2)	28(1)	-15(1)	4(2)
C(1)	39(1)	37(1)	36(2)	4(1)	12(1)	-1(1)
C(2)	44(1)	32(1)	45(2)	6(1)	4(1)	-2(1)
C(3)	43(1)	35(1)	44(2)	-3(1)	4(1)	5(1)
C(4)	30(1)	42(1)	37(2)	-2(1)	6(1)	5(1)
C(5)	32(1)	54(2)	29(2)	7(1)	9(1)	5(1)
C(6)	45(1)	42(1)	27(2)	12(1)	3(1)	-4(1)
C(7)	42(1)	30(1)	39(2)	-2(1)	7(1)	-2(1)
C(8)	56(1)	34(1)	38(2)	1(1)	6(1)	3(1)
C(9)	39(1)	39(1)	34(2)	4(1)	9(1)	0(1)
C(10)	38(1)	35(1)	28(2)	-1(1)	6(1)	-2(1)
C(11)	34(1)	35(1)	41(2)	-3(1)	8(1)	2(1)
C(21)	74(2)	83(2)	50(2)	-16(2)	-11(2)	7(2)
C(22)	50(1)	42(1)	31(2)	6(1)	4(1)	3(1)
C(23)	63(2)	70(2)	34(2)	2(1)	9(1)	4(1)
C(24)	90(2)	109(3)	33(2)	9(2)	12(2)	11(2)
C(31)	75(2)	45(2)	75(2)	-14(1)	9(2)	17(2)
C(32)	64(2)	46(2)	79(3)	21(1)	10(2)	-5(2)
C(33)	59(2)	66(2)	53(2)	9(1)	29(1)	-8(2)
C(41)	57(2)	50(2)	48(2)	6(1)	-8(1)	2(1)
C(42)	60(2)	62(2)	47(2)	-5(1)	1(1)	11(2)
C(43)	50(2)	58(2)	57(2)	9(1)	-2(1)	5(1)
C(34)	41(1)	64(2)	73(2)	-10(1)	18(1)	1(2)

Tab. 8.4: Bindungswinkel von 5 [°]:

C(2) - Mn(1) - C(3)	33.2(1)	C(3) - C(2) - C(32)	124.6(2)
C(2) - Mn(1) - C(5)	85.0(1)	Mn(1) - C(3) - C(2)	74.2(1)
C(3) - Mn(1) - C(5)	62.4(1)	Mn(1) - C(3) - C(4)	90.2(1)
C(2) - Mn(1) - C(6)	101.8(1)	C(2) - C(3) - C(4)	109.5(2)
C(3) - Mn(1) - C(6)	91.1(1)	Mn(1) - C(3) - C(31)	116.3(2)
C(5) - Mn(1) - C(6)	33.6(1)	C(2) - C(3) - C(31)	128.2(2)
C(2) - Mn(1) - C(11)	63.9(1)	C(4) - C(3) - C(31)	120.4(2)
C(3) - Mn(1) - C(11)	86.3(1)	C(3) - C(4) - C(5)	106.4(2)
C(5) - Mn(1) - C(11)	82.5(1)	C(3) - C(4) - C(10)	102.3(2)
C(6) - Mn(1) - C(11)	65.4(1)	C(5) - C(4) - C(10)	113.8
C(2) - Mn(1) - C(41)	152.0(1)	Mn(1) - C(5) - C(4)	92.2(1)
C(3) - Mn(1) - C(41)	169.5(1)	Mn(1) - C(5) - C(6)	73.2(1)
C(5) - Mn(1) - C(41)	107.1(1)	C(4) - C(5) - C(6)	126.2
C(6) - Mn(1) - C(41)	78.8(1)	Mn(1) - C(6) - C(5)	73.1(1)
C(11) - Mn(1) - C(41)	92.1(1)	Mn(1) - C(6) - C(7)	90.1(1)
C(2) - Mn(1) - C(42)	113.9(1)	C(5) - C(6) - C(7)	124.9
C(3) - Mn(1) - C(42)	88.4(1)	C(6) - C(7) - C(8)	115.0
C(5) - Mn(1) - C(42)	89.2(1)	C(6) - C(7) - C(11)	104.1(2)
C(6) - Mn(1) - C(42)	108.2(1)	C(8) - C(7) - C(11)	112.9(2)
C(11) - Mn(1) - C(42)	171.5(1)	C(7) - C(8) - C(9)	111.3
C(41) - Mn(1) - C(42)	91.9(1)	C(8) - C(9) - C(10)	110.2
C(2) - Mn(1) - C(43)	83.4(1)	C(8) - C(9) - C(22)	116.0(2)
C(3) - Mn(1) - C(43)	105.8(1)	C(10) - C(9) - C(22)	112.4(2)
C(5) - Mn(1) - C(43)	168.0(1)	C(1) - C(10) - C(4)	103.7(2)
C(6) - Mn(1) - C(43)	153.6(1)	C(1) - C(10) - C(9)	116.7(2)
C(11) - Mn(1) - C(43)	95.1(1)	C(4) - C(10) - C(9)	114.9
C(41) - Mn(1) - C(43)	84.7(1)	Mn(1) - C(11) - C(1)	98.7(2)
C(42) - Mn(1) - C(43)	92.7(1)	Mn(1) - C(11) - C(7)	97.3(2)
C(2) - C(1) - C(10)	100.3(2)	C(1) - C(11) - C(7)	112.0(2)
C(2) - C(1) - C(11)	102.0(2)	Mn(1) - C(11) - C(34)	118.1(2)
C(10) - C(1) - C(11)	111.5(2)	C(1) - C(11) - C(34)	115.1(2)
C(2) - C(1) - C(33)	114.2(2)	C(7) - C(11) - C(34)	113.4(2)
C(10) - C(1) - C(33)	110.6(2)	C(9) - C(22) - C(21)	114.2(2)
C(11) - C(1) - C(33)	116.8(2)	C(9) - C(22) - C(23)	123.9(2)
Mn(1) - C(2) - C(1)	89.3(1)	C(21) - C(22) - C(23)	121.9(3)
Mn(1) - C(2) - C(3)	72.6(2)	C(22) - C(23) - C(24)	126.9(3)
C(1) - C(2) - C(3)	111.2(2)	Mn(1) - C(41) - O(1)	176.3(3)
Mn(1) - C(2) - C(32)	116.5(2)	Mn(1) - C(42) - O(2)	175.9(3)
C(1) - C(2) - C(32)	122.9(2)	Mn(1) - C(43) - O(3)	175.5(3)
M(2) - C(11) - C(43)	92.45(1)*	C(43) - C(42) - M(2)	88.29(0)*
C(11) - C(43) - C(42)	91.49(1)*	C(42) - M(2) - C(11)	87.49(1)*
M(2) - Mn(1) - C(11)	73.35(1)*		

* Die angegebenen Bindungswinkel wurden geometrisch mit DIAMOND 2.0 bestimmt ^[100]

Tab. 8.5: Bindungslängen von **5** [Å]:

Mn(1) - C(2)	2.384(3)	C(2) - C(3)	1.355(4)
Mn(1) - C(3)	2.365(2)	C(2) - C(32)	1.519(4)
Mn(1) - C(5)	2.324(2)	C(3) - C(4)	1.525(3)
Mn(1) - C(6)	2.326(2)	C(3) - C(31)	1.512(4)
Mn(1) - C(11)	2.141(3)	C(4) - C(5)	1.508(4)
Mn(1) - C(41)	1.790(3)	C(4) - C(10)	1.542(4)
Mn(1) - C(42)	1.828(3)	C(5) - C(6)	1.345(3)
Mn(1) - C(43)	1.783(3)	C(6) - C(7)	1.532(4)
Mn(1) - M(1)	2.276(18)*	C(7) - C(8)	1.515(3)
Mn(1) - M(2)	2.226(21)*	C(7) - C(11)	1.533(3)
Mn(1) - S(1)	0.253(3)*	C(8) - C(9)	1.530(3)
O(1) - C(41)	1.159(4)	C(9) - C(10)	1.562(3)
O(2) - C(42)	1.147(4)	C(9) - C(22)	1.523(4)
O(3) - C(43)	1.156(4)	C(11) - C(34)	1.524(4)
C(1) - C(2)	1.545(4)	C(21) - C(22)	1.516(4)
C(1) - C(10)	1.538(3)	C(22) - C(23)	1.325(4)
C(1) - C(11)	1.547(3)	C(23) - C(24)	1.511(4)
C(1) - C(33)	1.539(5)		

* Die angegebenen Bindungslängen wurden mit DIAMOND 2.0 bestimmt ^[100]

8.2 Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 6

Summenformel	$C_{22}H_{27}MnO_3$
Molmasse	394.38 g/mol
Farbe	orange
Kristalldimensionen (mm)	$0.4 \times 0.3 \times 0.1$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$
Zellparameter	$a = 8.9331(18) \text{ \AA}$ $b = 13.921(3) \text{ \AA}$ $c = 16.059(3) \text{ \AA}$ $\beta = 94.36(3)^\circ$
Zellvolumen	$1991.4(7) \text{ \AA}^3$
Z	4
Dichte (ber.)	1.315 g/cm^3
Meßtemperatur	293(2) K
Absorptionskoeffizient	0.680 mm^{-1}
F(000)	832
Diffraktometer	IPDS (Stoe, Darmstadt)
Strahlung	Mo-K α
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
2 θ -Bereich	$5.06^\circ \leq 2\theta \leq 52.04^\circ$
gemessene Reflexe	11791
unabhängige Reflexe	3648
beobachtete Reflexe	3045
Programm zur Strukturaufklärung	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)
Strukturaufklärung	direkte Methode
Programm zur Strukturverfeinerung	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)
Verfeinerung	full-matrix least squares
Wichtung	$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0556P)^2 + 0.2380P]$ mit $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Zahl der verw. Parameter	252
R_1 (alle Daten)	0.0382
wR_2 (alle Daten)	0.0874
GOOF	1.009
GOOF (restraint)	1.009
Restelektronendichte	$0.218/-0.186 \text{ e\AA}^{-3}$
max. shift/su	0.001

Tab. 8.6: Lageparameter der Nichtwasserstoffe von **6** mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren U_{eq} [\AA^2]; definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mn1	0.08023(3)	0.853453(16)	0.187176(14)	0.03363(11)
C21	0.0261(3)	0.79393(15)	0.09132(13)	0.0540(5)
O21	-0.0007(3)	0.75096(16)	0.02991(11)	0.0927(6)
C22	0.2075(2)	0.75542(14)	0.20200(11)	0.0471(5)
O22	0.2894(2)	0.69057(12)	0.20533(10)	0.0728(5)
C23	0.2232(2)	0.92403(14)	0.13934(12)	0.0475(4)
O23	0.3176(2)	0.96280(13)	0.10751(12)	0.0785(5)
C1	-0.2078(2)	0.86873(13)	0.24551(12)	0.0416(4)
C2	-0.1658(2)	0.91987(13)	0.16565(11)	0.0433(4)
C3	-0.0699(2)	0.99403(12)	0.18460(11)	0.0407(4)
C4	-0.0403(2)	1.00148(12)	0.27955(11)	0.0393(4)
C5	0.1070(2)	0.95178(13)	0.30171(10)	0.0396(4)
C6	0.1306(2)	0.86176(13)	0.33363(10)	0.0412(4)
C7	0.0000(2)	0.79269(13)	0.34818(11)	0.0444(4)
C8	-0.0885(3)	0.83677(15)	0.41770(12)	0.0526(5)
C9	-0.1691(3)	0.91529(14)	0.39893(12)	0.0497(5)
C10	-0.1781(2)	0.94990(13)	0.31011(11)	0.0420(4)
C11	-0.0874(2)	0.78920(12)	0.25933(11)	0.0397(4)
C12	-0.3710(3)	0.83546(18)	0.24417(17)	0.0658(6)
C13	-0.2525(3)	0.9039(2)	0.08225(14)	0.0676(6)
C14	-0.0277(3)	1.07332(14)	0.12699(14)	0.0584(6)
C15	0.2876(3)	0.83924(18)	0.37155(13)	0.0623(6)
C16	0.0590(3)	0.69194(16)	0.37393(15)	0.0685(7)
C17	-0.0714(4)	0.7946(2)	0.50492(14)	0.0871(9)
C18	-0.2559(4)	0.9722(2)	0.45951(16)	0.0792(8)
C19	-0.1426(3)	0.69054(15)	0.22944(15)	0.0635(6)

Tab. 8.7: Lageparameter der Wasserstoffatome von **6** mit isotropen U_{eq} -Werten [\AA^2]; definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix

Atom	x	y	z	U_{eq}
H4	-0.0348	1.0677	0.3002	0.047
H5	0.1883	0.9933	0.3002	0.047
H10	-0.2594	0.9971	0.3028	0.050
H121	-0.3892	0.7870	0.2021	0.099
H122	-0.4365	0.8891	0.2319	0.099
H123	-0.3897	0.8093	0.2977	0.099
H131	-0.2659	0.8363	0.0728	0.101
H132	-0.1978	0.9310	0.0387	0.101
H133	-0.3489	0.9344	0.0823	0.101
H141	0.0723	1.0950	0.1434	0.088
H142	-0.0967	1.1258	0.1302	0.088
H143	-0.0317	1.0496	0.0707	0.088
H151	0.3158	0.7759	0.3551	0.093
H152	0.2890	0.8424	0.4313	0.093
H153	0.3572	0.8852	0.3522	0.093
H161	0.1167	0.6665	0.3310	0.103
H162	-0.0243	0.6501	0.3816	0.103
H163	0.1212	0.6965	0.4252	0.103
H171	-0.0996	0.7280	0.5028	0.131
H172	-0.1350	0.8287	0.5403	0.131
H173	0.0312	0.8002	0.5269	0.131
H181	-0.2427	1.0397	0.4499	0.119
H182	-0.2196	0.9567	0.5157	0.119
H183	-0.3606	0.9564	0.4513	0.119
H191	-0.0595	0.6467	0.2312	0.095
H192	-0.1868	0.6954	0.1732	0.095
H193	-0.2162	0.6675	0.2651	0.095

Tab.8.8: Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von **6**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn1	0.03547(19)	0.03320(15)	0.03234(15)	-0.00124(9)	0.00333(10)	-0.00020(10)
C21	0.0526(14)	0.0599(12)	0.0492(11)	-0.0070(9)	0.0021(9)	-0.0018(10)
O21	0.1063(17)	0.1081(15)	0.0613(10)	-0.0429(10)	-0.0091(10)	-0.0068(12)
C22	0.0552(13)	0.0467(10)	0.0406(9)	-0.0041(8)	0.0108(8)	0.0042(9)
O22	0.0862(14)	0.0622(9)	0.0722(10)	0.0016(8)	0.0199(9)	0.0361(9)
C23	0.0461(13)	0.0472(10)	0.0500(10)	0.0018(8)	0.0078(8)	0.0013(8)
O23	0.0612(13)	0.0816(11)	0.0963(13)	0.0226(10)	0.0284(9)	-0.0107(9)
C1	0.0335(11)	0.0435(9)	0.0479(10)	0.0036(7)	0.0041(7)	-0.0033(7)
C2	0.0368(12)	0.0514(10)	0.0409(9)	0.0045(8)	-0.0016(7)	0.0039(8)
C3	0.0412(12)	0.0381(9)	0.0431(9)	0.0078(7)	0.0045(7)	0.0067(7)
C4	0.0439(12)	0.0310(8)	0.0433(9)	-0.0011(7)	0.0046(7)	0.0019(7)
C5	0.0385(11)	0.0421(9)	0.0379(8)	-0.0099(7)	0.0015(7)	-0.0030(7)
C6	0.0423(12)	0.0510(10)	0.0301(8)	-0.0041(7)	0.0019(7)	0.0095(8)
C7	0.0544(13)	0.0404(9)	0.0395(9)	0.0086(7)	0.0107(8)	0.0116(8)
C8	0.0613(15)	0.0587(11)	0.0395(10)	0.0107(8)	0.0163(9)	0.0097(10)
C9	0.0542(14)	0.0532(11)	0.0438(10)	0.0006(8)	0.0169(8)	0.0078(9)
C10	0.0414(12)	0.0393(9)	0.0462(9)	0.0042(7)	0.0090(8)	0.0104(7)
C11	0.0426(12)	0.0322(8)	0.0455(9)	0.0011(7)	0.0105(7)	-0.0048(7)
C12	0.0383(15)	0.0749(15)	0.0848(17)	0.0053(12)	0.0087(11)	-0.0094(10)
C13	0.0523(16)	0.0964(18)	0.0513(12)	0.0042(12)	-0.0140(10)	-0.0029(12)
C14	0.0702(16)	0.0444(10)	0.0625(12)	0.0184(9)	0.0182(10)	0.0082(10)
C15	0.0514(15)	0.0836(16)	0.0498(11)	-0.0071(10)	-0.0088(9)	0.0227(11)
C16	0.093(2)	0.0533(12)	0.0615(13)	0.0215(10)	0.0215(12)	0.0278(12)
C17	0.114(3)	0.103(2)	0.0475(12)	0.0273(13)	0.0314(13)	0.0367(18)
C18	0.093(2)	0.0848(17)	0.0640(14)	-0.0010(12)	0.0350(14)	0.0272(15)
C19	0.0687(17)	0.0438(11)	0.0804(15)	-0.0069(10)	0.0200(12)	-0.0194(10)

Tab. 8.9: Bindungswinkel von **6** [°]

C23 – M2 – C11	88.29(0)*	C21 – Mn1 – C23	92.25(1)*
M2 – C11 – C21	91.86(0)*	C23 – Mn1 – M2	98.83(1)*
C11 – C21 – C23	90.93(0)*	M1 – Mn1 – C22	168.46(1)*
C21 – C23 – M2	88.59(0)*	C11 – Mn1 – C21	96.75(1)*
M2 – Mn1 – C11	72.33(0)*	C13 – C2 – Mn1	118.42(15)
C22 – Mn1 – C21	83.55(10)	C1 – C2 – Mn1	88.88(11)
C22 – Mn1 – C23	90.50(9)	C2 – C3 – C14	126.95(18)
C21 – Mn1 – C23	92.25(10)	C2 – C3 – C4	109.39(15)
C22 – Mn1 – C11	94.17(8)	C14 – C3 – C4	121.98(17)
C21 – Mn1 – C11	96.75(9)	C2 – C3 – Mn1	73.94(11)
C23 – Mn1 – C11	170.27(8)	C14 – C3 – Mn1	116.60(14)
C22 – Mn1 – C5	108.90(8)	C4 – C3 – Mn1	89.09(10)
C21 – Mn1 – C5	167.48(9)	C5 – C4 – C3	106.61(14)
C23 – Mn1 – C5	89.00(8)	C5 – C4 – C10	114.62(14)
C11 – Mn1 – C5	81.42(7)	C3 – C4 – C10	101.81(15)
C22 – Mn1 – C6	80.39(7)	C6 – C5 – C4	128.20(18)
C21 – Mn1 – C6	154.26(8)	C6 – C5 – Mn1	75.91(10)
C23 – Mn1 – C6	107.80(8)	C4 – C5 – Mn1	92.79(11)
C11 – Mn1 – C6	64.72(7)	C5 – C6 – C15	116.88(19)
C5 – Mn1 – C6	34.04(6)	C5 – C6 – C7	122.15(17)
C22 – Mn1 – C3	171.69(8)	C15 – C6 – C7	119.76(17)
C21 – Mn1 – C3	104.64(9)	C5 – C6 – Mn1	70.05(9)
C23 – Mn1 – C3	87.78(8)	C15 – C6 – Mn1	119.29(13)
C11 – Mn1 – C3	86.38(7)	C7 – C6 – Mn1	91.78(10)
C5 – Mn1 – C3	62.95(7)	C8 – C7 – C6	107.24(16)
C6 – Mn1 – C3	92.39(6)	C8 – C7 – C16	110.53(15)
C22 – Mn1 – C2	152.68(8)	C6 – C7 – C16	111.11(18)
C21 – Mn1 – C2	82.45(9)	C8 – C7 – C11	114.96(17)
C23 – Mn1 – C2	113.36(8)	C6 – C7 – C11	102.15(13)
C11 – Mn1 – C2	64.46(7)	C16 – C7 – C11	110.52(16)
C5 – Mn1 – C2	85.62(7)	C9 – C8 – C17	122.84(19)
C6 – Mn1 – C2	103.24(7)	C9 – C8 – C7	117.44(16)
C3 – Mn1 – C2	33.26(7)	C17 – C8 – C7	119.55(18)
O21 – C21 – Mn1	175.2(2)	C8 – C9 – C10	117.88(17)
O22 – C22 – Mn1	174.95(17)	C8 – C9 – C18	125.41(19)
O23 – C23 – Mn1	175.36(19)	C10 – C9 – C18	116.70(18)
C12 – C1 – C2	114.95(17)	C9 – C10 – C4	117.82(17)
C12 – C1 – C10	110.28(18)	C9 – C10 – C1	113.43(15)
C2 – C1 – C10	100.44(14)	C4 – C10 – C1	103.21(14)
C12 – C1 – C11	115.92(16)	C19 – C11 – C1	113.22(17)
C2 – C1 – C11	103.85(15)	C19 – C11 – C7	116.07(16)
C10 – C1 – C11	110.18(15)	C1 – C11 – C7	113.53(14)
C3 – C2 – C13	125.51(18)	C19 – C11 – Mn1	115.21(13)
C3 – C2 – C1	110.73(15)	C1 – C11 – Mn1	97.46(11)
C13 – C2 – C1	121.98(18)	C7 – C11 – Mn1	99.07(12)
C3 – C2 – Mn1	72.81(11)		

* Die angegebenen Bindungswinkel wurden geometrisch mit DIAMOND 2.0 bestimmt ^[100]

Tab. 8.10: Bindungslängen von **6** [Å]:

Mn1	–	C22	1.781(2)	C2	–	C3	1.361(3)
Mn1	–	C21	1.782(2)	C2	–	C13	1.512(3)
Mn1	–	C23	1.827(2)	C3	–	C14	1.507(2)
Mn1	–	C11	2.1559(18)	C3	–	C4	1.531(2)
Mn1	–	C6	2.3637(17)	C4	–	C5	1.506(3)
Mn1	–	C5	2.2907(16)	C4	–	C10	1.537(3)
Mn1	–	C3	2.3711(18)	C5	–	C6	1.364(3)
Mn1	–	C2	2.385(2)	C6	–	C15	1.518(3)
Mn1	–	M1	2.279(5)*	C6	–	C7	1.543(3)
Mn1	–	M2	2.225(10)*	C7	–	C8	1.543(3)
Mn1	–	S1	0.229(1)*	C7	–	C16	1.544(3)
C21	–	O21	1.163(2)	C7	–	C11	1.574(3)
C22	–	O22	1.160(2)	C8	–	C9	1.331(3)
C23	–	O23	1.153(3)	C8	–	C17	1.516(3)
C1	–	C12	1.528(3)	C9	–	C10	1.502(3)
C1	–	C2	1.538(3)	C9	–	C18	1.514(3)
C1	–	C10	1.543(3)	C11	–	C19	1.525(3)
C1	–	C11	1.548(3)				

* Die angegebenen Bindungslängen wurden mit DIAMOND 2.0 bestimmt ^[100]

8.3 Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 7

Summenformel	$C_{22}H_{29}MnO_3$
Molmasse	396.39 g/mol
Farbe	orange
Kristalldimensionen (mm)	$0.5 \times 0.4 \times 0.15$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$
Zellparameter	$a = 13.011(3) \text{ \AA}$ $b = 9.590(2) \text{ \AA}$ $c = 16.396(3) \text{ \AA}$ $\beta = 106.56(3)^\circ$
Zellvolumen	$1961.0(7) \text{ \AA}^3$
Z	4
Dichte (ber.)	1.343 g/cm^3
Meßtemperatur	293(2) K
Absorptionskoeffizient	0.691 mm^{-1}
F(000)	840
Diffraktometer	IPDS (Stoe, Darmstadt)
Strahlung	Mo-K α
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
2 θ -Bereich	$10.32^\circ \leq 2\theta \leq 50.18^\circ$
gemessene Reflexe	24899
unabhängige Reflexe	3467
beobachtete Reflexe	2974
Programm zur Strukturaufklärung	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)
Strukturaufklärung	direkte Methode
Programm zur Strukturverfeinerung	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)
Verfeinerung	full-matrix least squares
Zahl der verw. Parameter	313
Wichtung	$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0307P)^2 + 0.5067P]$ mit $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
R_1 (alle Daten)	0.0382
wR_2 (alle Daten)	0.0834
GOOF	1.051
GOOF (restraint)	1.051
Restelektronendichte	$0.348/-0.207 \text{ e\AA}^{-3}$
max. shift/su	0.013

Tab. 8.11: Lageparameter der Nichtwasserstoffe von **7** mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren U_{eq} [\AA^2]; definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mn1	0.54906(2)	0.97431(3)	0.753701(17)	0.03048(11)
C21	0.61004(16)	1.1001(2)	0.70330(13)	0.0439(5)
O21	0.64840(15)	1.18660(18)	0.67270(12)	0.0696(5)
C22	0.67475(16)	0.95913(19)	0.83917(13)	0.0394(4)
O22	0.75487(13)	0.96717(17)	0.89140(12)	0.0619(4)
C23	0.50350(18)	1.1185(2)	0.80205(15)	0.0496(5)
O23	0.47483(18)	1.21661(17)	0.82987(15)	0.0845(6)
C1	0.45819(13)	0.69983(17)	0.70719(10)	0.0277(3)
C2	0.48965(13)	0.75769(17)	0.79930(10)	0.0278(3)
C3	0.41359(14)	0.85023(18)	0.80764(11)	0.0325(4)
C4	0.31736(14)	0.8519(2)	0.72903(12)	0.0356(4)
C5	0.30883(16)	0.9848(2)	0.67665(14)	0.0418(5)
C6	0.40904(15)	1.00501(19)	0.64767(13)	0.0369(4)
C7	0.43313(14)	0.89068(19)	0.59105(11)	0.0344(4)
C8	0.33823(16)	0.8101(2)	0.53406(12)	0.0439(5)
C9	0.27838(16)	0.7231(2)	0.58505(12)	0.0420(4)
C10	0.33445(14)	0.71980(19)	0.68082(11)	0.0325(4)
C11	0.50968(13)	0.80002(17)	0.65738(10)	0.0291(4)
C12	0.49245(17)	0.54755(19)	0.69888(13)	0.0397(4)
C13	0.4793(2)	0.4964(2)	0.60851(16)	0.0574(6)
C14	0.57717(15)	0.69515(19)	0.87161(11)	0.0347(4)
C15	0.5419(2)	0.5626(2)	0.90848(15)	0.0540(6)
C16	0.40382(18)	0.9109(2)	0.89022(13)	0.0452(5)
C17	0.3331(3)	0.8238(3)	0.93010(18)	0.0702(8)
C18	0.61864(15)	0.80632(19)	0.67734(12)	0.0362(4)
C19	0.68513(18)	0.8604(3)	0.62199(16)	0.0552(6)

Tab. 8.12: Lageparameter der Wasserstoffatome von **7** mit isotropen U_{eq} -Werten [\AA^2];
definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix

Atom	x	y	z	U_{eq}
H4	0.2550	0.8400	0.7464	0.047(6)
H51	0.2446	0.9761	0.6291	0.047(6)
H52	0.3104	1.0664	0.7200	0.054(6)
H6	0.4097	1.0973	0.6221	0.040(5)
H7	0.4743	0.9319	0.5555	0.034(5)
H81	0.3643	0.7435	0.4931	0.059(7)
H82	0.2873	0.8820	0.4959	0.052(6)
H91	0.2150	0.7547	0.5794	0.051(6)
H92	0.2674	0.6235	0.5610	0.053(6)
H10	0.3066	0.6384	0.7098	0.036(5)
H121	0.5685	0.5392	0.7345	0.047(6)
H122	0.4526	0.4833	0.7295	0.052(6)
H131	0.5184	0.5566	0.5812	0.081(9)
H132	0.4047	0.4974	0.5772	0.096(11)
H133	0.5066	0.4031	0.6102	0.075(8)
H141	0.6454	0.6761	0.8538	0.041(5)
H142	0.6035	0.7642	0.9214	0.046(6)
H151	0.4801	0.5826	0.9273	0.115(12)
H152	0.5992	0.5305	0.9558	0.092(10)
H153	0.5244	0.4916	0.8655	0.123(14)
H161	0.4746	0.9238	0.9294	0.049(6)
H162	0.3715	1.0130	0.8781	0.065(7)
H171	0.3252	0.8704	0.9798	0.102(11)
H172	0.3657	0.7343	0.9459	0.097(11)
H173	0.2639	0.8118	0.8898	0.109(13)
H18	0.6578	0.7439	0.7218	0.037(5)
H191	0.6435	0.9255	0.5813	0.073(8)
H192	0.7061	0.7838	0.5925	0.091(10)
H193	0.7479	0.9061	0.6570	0.076(8)

Tab. 8.13: Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von **7**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn1	0.03073(17)	0.02771(16)	0.03188(17)	0.00412(10)	0.00714(12)	-0.00301(10)
C21	0.0410(10)	0.0428(11)	0.0442(11)	0.0080(9)	0.0059(9)	-0.0079(9)
O21	0.0777(12)	0.0597(10)	0.0722(12)	0.0209(9)	0.0224(10)	-0.0261(9)
C22	0.0423(11)	0.0363(10)	0.0386(11)	0.0032(8)	0.0097(9)	-0.0044(8)
O22	0.0474(9)	0.0688(10)	0.0546(10)	0.0029(8)	-0.0095(8)	-0.0107(7)
C23	0.0554(13)	0.0338(10)	0.0619(14)	-0.0009(9)	0.0205(11)	-0.0064(9)
O23	0.1077(16)	0.0402(9)	0.1188(18)	-0.0221(10)	0.0535(14)	-0.0007(9)
C1	0.0307(9)	0.0285(8)	0.0249(8)	0.0018(6)	0.0093(7)	-0.0024(7)
C2	0.0303(8)	0.0288(8)	0.0250(8)	0.0038(6)	0.0089(7)	-0.0051(7)
C3	0.0361(9)	0.0344(9)	0.0296(9)	-0.0005(7)	0.0133(7)	-0.0032(7)
C4	0.0265(9)	0.0456(10)	0.0373(10)	0.0030(8)	0.0133(8)	0.0024(8)
C5	0.0319(10)	0.0448(10)	0.0472(12)	0.0068(9)	0.0086(9)	0.0082(8)
C6	0.0350(10)	0.0342(9)	0.0387(10)	0.0123(7)	0.0057(8)	0.0032(7)
C7	0.0332(9)	0.0436(10)	0.0266(9)	0.0108(7)	0.0089(7)	-0.0022(8)
C8	0.0426(11)	0.0578(12)	0.0273(9)	0.0080(8)	0.0036(8)	-0.0084(9)
C9	0.0339(10)	0.0560(12)	0.0326(10)	0.0012(9)	0.0039(8)	-0.0095(9)
C10	0.0295(9)	0.0389(9)	0.0288(9)	0.0023(7)	0.0080(7)	-0.0083(7)
C11	0.0332(9)	0.0311(8)	0.0250(8)	0.0032(6)	0.0115(7)	-0.0008(7)
C12	0.0507(11)	0.0306(9)	0.0402(11)	0.0005(7)	0.0167(9)	0.0013(8)
C13	0.0708(17)	0.0501(13)	0.0524(14)	-0.0162(10)	0.0193(13)	0.0068(11)
C14	0.0368(9)	0.0366(9)	0.0283(9)	0.0084(7)	0.0055(7)	-0.0014(7)
C15	0.0614(14)	0.0517(12)	0.0461(13)	0.0237(11)	0.0105(11)	-0.0043(11)
C16	0.0561(13)	0.0467(11)	0.0387(11)	-0.0095(9)	0.0226(10)	-0.0018(10)
C17	0.100(2)	0.0707(17)	0.0594(16)	-0.0107(13)	0.0547(17)	-0.0084(15)
C18	0.0321(9)	0.0417(10)	0.0372(10)	0.0076(8)	0.0139(8)	0.0018(8)
C19	0.0444(12)	0.0665(14)	0.0645(15)	0.0122(12)	0.0313(12)	-0.0006(11)

Tab. 8.14: Bindungswinkel von 7 [°]

C21 – Mn1 – C23	85.92(10)	C3 – C2 – C1	109.43(14)
C21 – Mn1 – C22	89.43(9)	C14 – C2 – C1	123.48(15)
C23 – Mn1 – C22	93.39(10)	C3 – C2 – Mn1	77.07(10)
C21 – Mn1 – C6	85.33(8)	C14 – C2 – Mn1	110.39(11)
C23 – Mn1 – C6	86.60(9)	C1 – C2 – Mn1	91.45(9)
C22 – Mn1 – C6	174.75(8)	C2 – C3 – C16	126.05(17)
C21 – Mn1 – C11	102.74(8)	C2 – C3 – C4	111.56(15)
C23 – Mn1 – C11	148.27(9)	C16 – C3 – C4	119.75(16)
C22 – Mn1 – C11	116.87(8)	C2 – C3 – Mn1	70.62(9)
C6 – Mn1 – C11	64.17(7)	C16 – C3 – Mn1	112.52(12)
C21 – Mn1 – C18	85.84(9)	C4 – C3 – Mn1	100.91(11)
C23 – Mn1 – C18	171.68(8)	C3 – C4 – C5	113.39(16)
C22 – Mn1 – C18	87.59(8)	C3 – C4 – C10	102.81(14)
C6 – Mn1 – C18	91.67(7)	C5 – C4 – C10	113.36(15)
C11 – Mn1 – C18	34.12(6)	C4 – C5 – C6	110.56(15)
C21 – Mn1 – C2	163.28(8)	C5 – C6 – C7	116.19(16)
C23 – Mn1 – C2	110.81(8)	C5 – C6 – Mn1	109.51(13)
C22 – Mn1 – C2	89.40(7)	C7 – C6 – Mn1	96.89(11)
C6 – Mn1 – C2	95.52(6)	C11 – C7 – C6	100.48(14)
C11 – Mn1 – C2	63.21(6)	C11 – C7 – C8	113.49(16)
C18 – Mn1 – C2	77.45(6)	C6 – C7 – C8	117.69(16)
C21 – Mn1 – C3	161.37(8)	C7 – C8 – C9	112.78(15)
C23 – Mn1 – C3	81.58(8)	C10 – C9 – C8	113.65(15)
C22 – Mn1 – C3	104.98(7)	C9 – C10 – C4	114.33(16)
C6 – Mn1 – C3	80.22(7)	C9 – C10 – C1	116.13(15)
C11 – Mn1 – C3	81.49(6)	C4 – C10 – C1	104.34(13)
C18 – Mn1 – C3	106.16(6)	C18 – C11 – C7	124.81(15)
C2 – Mn1 – C3	32.31(6)	C18 – C11 – C1	118.86(15)
O21 – C21 – Mn1	176.9(2)	C7 – C11 – C1	116.27(14)
O22 – C22 – Mn1	171.44(17)	C18 – C11 – Mn1	77.63(11)
O23 – C23 – Mn1	176.2(2)	C7 – C11 – Mn1	92.80(11)
C11 – C1 – C12	111.39(14)	C1 – C11 – Mn1	97.93(10)
C11 – C1 – C2	105.10(13)	C13 – C12 – C1	115.78(17)
C12 – C1 – C2	114.94(14)	C2 – C14 – C15	113.24(16)
C11 – C1 – C10	110.46(13)	C3 – C16 – C17	112.88(17)
C12 – C1 – C10	113.20(14)	C11 – C18 – C19	127.23(18)
C2 – C1 – C10	101.05(13)	C11 – C18 – Mn1	68.25(10)
C3 – C2 – C14	125.74(16)	C19 – C18 – Mn1	116.97(14)
C22 – M1 – C6	78.32(5)*	M1 – Mn1 – C6	87.61(5)*
M1 – C6 – C21	89.13(7)*	M1 – Mn1 – C22	96.76(6)*
C6 – C21 – C22	100.51(10)*		
C21 – C22 – M1	92.01(8)*		

* Die angegebenen Bindungswinkel wurden geometrisch mit DIAMOND 2.0 bestimmt ^[100]

Tab. 8.15: Bindungslängen von **7** [Å]

Mn1	–	C21	1.773(2)	C1	–	C10	1.555(2)
Mn1	–	C23	1.778(2)	C2	–	C3	1.365(2)
Mn1	–	C22	1.831(2)	C3	–	C4	1.520(3)
Mn1	–	C6	2.150(2)	C4	–	C5	1.523(3)
Mn1	–	C11	2.2559(17)	C4	–	C10	1.542(3)
Mn1	–	C18	2.3725(19)	C5	–	C6	1.522(3)
Mn1	–	C2	2.4086(16)	C6	–	C7	1.526(3)
Mn1	–	C3	2.4887(17)	C7	–	C11	1.521(2)
Mn1	–	M1	2.359(13)*	C7	–	C8	1.529(3)
Mn1	–	M2	2.189(4)*	C8	–	C9	1.540(3)
Mn1	–	S1	0.213(3)*	C9	–	C10	1.532(3)
C1	–	C11	1.533(2)	C11	–	C18	1.362(2)
C1	–	C2	1.550(2)				

* Die angegebenen Bindungslängen wurden mit DIAMOND 2.0 bestimmt ^[100]

Dank

Mein Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders danken möchte ich:

Herrn Dr. Ralf Eckert und Herrn Dr. Veit Bolik für die sehr gute Zusammenarbeit im Labor und die ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft,

Herrn Dr. Norbert Wachter und Herrn Dr. Andreas Georg für die Einführung an das Bruker AC 200 NMR-Gerät sowie für die Messung zahlreicher "200/400er"-NMR-Spektren,

Herrn Dr. Ahmad Bahrami für häufige Diskussionen und für die Motivation zum Training,

Frau Sabine Corr, Herrn Joachim Krakehl für die Korrektur der vorliegenden Arbeit sowie Frau Maria Agostinho und Herrn Stefan Boettcher für die stets angenehme Atmosphäre im Arbeitskreis,

Herrn Dr. Guido J. Reiß, Frau Vera Reiland sowie Herrn Dr. Franz-Georg Wittmer für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen,

Frau Dr. M. Schmitz und Frau Dr. G. Hornung für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren,

Frau T. Schaible für die Anfertigung der Elementaranalysen,

Frau H. Ruzek für die Aufnahme vieler NMR-Spektren,

Herrn M. Redi-Abshiro, Herrn U. Rösch sowie Herrn F. Rozario für die engagierte Mitarbeit im Rahmen des ACII/2-Praktikums,

Herrn W. Kahle und Herrn F. Schroer für die Beschaffung der Chemikalien,

Herrn R. Müller und Herrn S. Forster für die Wartung und Materialbeschaffung,

den Mitgliedern des AK Prof. Frank für die häufigen Kaffee- und Kuchenspenden,

all denen, die ich hier vergessen haben sollte, aber mich auf meinem langen Weg durch das Studium tatkräftig unterstützt und begleitet haben,

und schließlich meinen Eltern, die mir Studium und Promotion ermöglicht haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Markus Josef Melcher
Geburtsdatum: 27.05.1967
Geburtsort: Karlsruhe
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung:

August 1973 - Juni 1977 Leopoldschule, Grund- und Hauptschule, Karlsruhe
August 1977 - Juni 1986 Fichte-Gymnasium, Karlsruhe
10. Juni 1986 allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst:

Juli 1986 - September 1987 Grundwehrdienst in Gießen

Studium:

Oktober 1987 - März 1991 Grundstudium im Fachbereich Chemie an der Universität Karlsruhe (TH)
April 1991 - August 1996 Hauptstudium im Fachbereich Chemie an der Universität Kaiserslautern
November 1995 - August 1996 Diplomarbeit mit dem Thema: "Photoreaktionen von Tricarbonyl(η^5 -2,4-cycloheptadien-1-yl)mangan mit 2-Butin" unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C. G. Kreiter
28. August 1996 Diplomhauptprüfung
November 1996 - Februar 1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Chemie an der Universität Kaiserslautern
September 1996 - Januar 2000 Promotion im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. C. G. Kreiter
21. Januar 2000 Tag der wissenschaftlichen Aussprache