

Spektrum (Fig. 1, Tab. 1) werden zwei Allen- und vier Carbonylsignale beobachtet. Während die $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplung des Allen-Liganden von III der von II entspricht, sind die chemischen Verschiebungen deutlich verändert [3,4].

Die vier intensitätsgleichen CO-Signale des $\text{Mn}_2(\text{CO})_8$ -Restes weisen auf C_s - oder C_2 -Symmetrie von III hin. Da aus den Protonensignalen für den

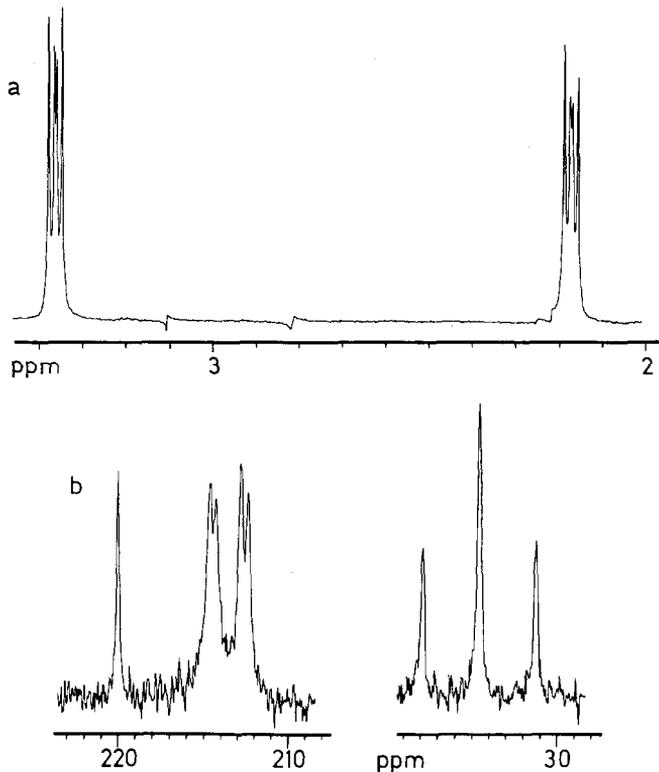


Fig. 1. (a) ^1H -NMR-Spektrum von μ -(1-2- η :2-3- η -Allen)-oktacobonyl-dimangan(0) (III) in C_6D_6 bei 293 K; (b) ^{13}C -NMR-Spektrum von III in C_7D_8 bei 207 K.

TABELLE 1

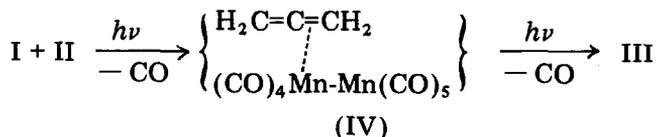
^1H - UND ^{13}C -NMR-PARAMETER VON μ -(1-2- η :2-3- η -ALLEN)-OCTACARBONYL-DIMANGAN(0) (III) (Chemische Verschiebungen rel. i. TMS. δ (ppm), Kopplungskonstanten in Hz)

	1,3	1',3'		Solvens	Temperatur (K)
$\delta(^1\text{H})$	2.18 (m,2)	3.36 (m,2)		C_6D_6	293
$J(^1\text{H}-^1\text{H})$	11',33'	13,1'3'	13',1'3		
	2.6	3.7	0.3,0.1		
	1,3	2	CO		
$\delta(^{13}\text{C})$	34.57	220.01	214.66	C_7D_8	203
			214.31		
			212.83		
			212.41		
$J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$	165				

Allen-Liganden C_2 -Symmetrie folgt, muss III ebenfalls dieser Punktgruppe angehören. Das bedeutet weiter, dass die C_2 -Achsen von $Mn_2(CO)_8$ -Rest und Allen-Ligand zusammenfallen müssen. Der Allen-Ligand fungiert mithin als Brücke zwischen den beiden Mn-Atomen der $Mn_2(CO)_8$ -Einheit. Ob und inwieweit das Allen an C(2) abgekickt ist, was bei anderen Allenkomplexen beobachtet wurde [2,5], kann aus den spektroskopischen Daten nicht entnommen werden. Gleichermassen unbekannt bleibt der Diederwinkel zwischen C(1)–C(3) und Mn–Mn.

III ist der erste zweikernige, durch Allen verbrückte Mangan-Komplex, der durch direkte Umsetzung von Allen mit einer Carbonylmangan-Verbindung erhalten wurde.

Die Entstehung von III könnte ähnlich der photochemischen Reaktion von I und 1,3-Butadien [6] über einen η^2 -Allen-Komplex (IV) ablaufen. Die Abspaltung eines weiteren CO-Liganden ergibt dann III.



Die Koordination von II über nur eine Doppelbindung an ein Metall wurde an anderen einkernigen Komplexen bereits beobachtet [7].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren nach geeigneten Verfahren absolutiert und stickstoffgesättigt. Kühlbarer Photoreaktor aus Duran. UV-Lampe: TQ 150 (Original Heraeus Quarzlampen GmbH). HPLC: Chromatograph: SP 8000 (Spectra Physics GmbH); Säule: Kieselgel Si 100, ID 16 mm (Knauer); Differentialrefraktometer: R 403 (Waters). NMR: WP 200, 200 MHz (1H); 50.28 MHz (^{13}C) (Bruker). C und H Elementaranalyse: Microanalyser 240 (Perkin–Elmer). IR: Modell 297 (Perkin–Elmer). Das $Mn_2(CO)_{10}$ (Alfa, Ventron GmbH) wurde vor der Verwendung sublimiert.

μ -(1–2- η :2–3- η -Allen)-octacarbonyl-dimangan (III). Eine Lösung von 150 mg (0.38 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$ (I) und 5 ml Allen in 100 ml n-Hexan wird mit UV-Licht 30 min bei 233 K bestrahlt und die Umsetzung IR-spektroskopisch verfolgt. Nachdem der Ausgangskomplex $Mn_2(CO)_{10}$ weitgehend verbraucht ist, wird die gelb-orange Reaktions-Lösung über Filterflocken filtriert und das Solvens entfernt. Der orangefarbene Rückstand wird in 10 ml Hexan aufgenommen, über Filterflocken filtriert und durch präparative HPLC mit n-Hexan aufgetrennt. Die zweite Zone liefert den Komplex III, der nach Umkristallisieren aus n-Hexan in orange-roten, stäbchenförmigen Kristallen anfällt. Ausbeute 16 mg (11% bezogen auf I). Gef.: C, 35.32; H, 1.08 $C_{11}H_4Mn_2O_8$ (374.01), ber.: C, 34.90; H, 1.17%. IR $\nu(CO)$: 2030, 2002, 1990 cm^{-1} .

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

Literatur

- 1 A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39** (1966) 543.
- 2 W.A. Herrmann, J. Weichmann, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 545.
- 3 N. Cyr und T.J. Cyr, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) 3082.
- 4 E. Breitmaier und K. Bauer, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1977.
- 5 L.N. Lewis, J.C. Huffman, K.G. Caulton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 403; *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 1246.
- 6 C.G. Kreiter und W. Lipps, *Angew. Chem.*, **93** (1981) 191.
- 7 z.B.: S. Otsuka und A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.*, **14** (1976) 245.