

- [18] D. B. Tippin, M. Sundaralingam, *Acta Crystallogr. Sect. D* **1996**, 52, 997.
- [19] M. T. Milano, G. G. Hu, L. D. Williams, W. A. Bernhard, *Radiat. Res.* **1998**, 150, 101.
- [20] M. Sevilla, D. Becker, M. Yan, S. Summerfield, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3409.
- [21] W. A. Bernhard in *The Early Effects of Radiation on DNA, Ser. H 54* (Hrsg.: E. M. Fielden, P. O'Neill), Springer, Berlin, **1991**, S. 141.
- [22] J. A. La Verne, S. M. Pimblott, *Radiat. Res.* **1995**, 141, 208.
- [23] W. R. Holley, A. Chatterjee in *The Early Effects of Radiation on DNA* (Hrsg.: E. M. Fielden, P. O'Neill), Springer, Berlin, **1991**, S. 195.
- [24] C. Moser, J. Keske, K. Warncke, R. Ford, P. Dutton, *Nature* **1992**, 355, 796.
- [25] Der Habitus der d(CTCGAG)-Kristalle ist stäbchenartig, wobei die größte vorkommende Abmessung dem Fünffachen der kleinsten Abmessung entspricht.
- [26] S. M. Pimblott, J. A. L. Verne, A. Mozumder, N. J. Green, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 488.
- [27] R. A. Spalletta, W. A. Bernhard, *Radiat. Res.* **1992**, 130, 7.
- [28] Y. Razskazovskii, S. Swarts, J. Falcone, C. Taylor, M. Sevilla, *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 1460.
- [29] L. A. Lipscomb, M. E. Peek, F. X. Zhou, J. A. Bertrand, D. van Derveer, L. D. Williams, *Biochemistry* **1994**, 33, 3649.
- [30] M. Milano, *Dissertation*, University of Rochester, Rochester, New York, **1998**, S. 278.
- [31] M. G. Debije, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [32] Es gibt zwei allgemeine Mechanismen, nach denen die eingefangenen Elektronen und Löcher beim Annealing reagieren. Zum einen sind dies die Umwandlungen freier Radikale, die eine höhere thermische Energie erfordern und erst ab  $T > 150$  K ablaufen, zum anderen die Rekombinationsreaktionen freier Radikale, die eine niedrigere thermische Energie erfordern und schon im Bereich  $50 < T < 160$  K stattfinden.
- [33] D. Becker, M. D. Sevilla, *Adv. Radiat. Biol.* **1993**, 17, 121.
- [34] W. A. Bernhard, N. Mroczka, J. Barnes, *Int. J. Radiat. Biol.* **1994**, 66, 491.
- [35] W. Wang, M. Sevilla, *Radiat. Res.* **1994**, 138, 9.
- [36] N. E. Mroczka, W. A. Bernhard, *Radiat. Res.* **1995**, 144, 251.
- [37] R. F. Anderson, K. B. Patel, W. R. Wilson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 3739.
- [38] A. F. Fuciarelli, E. C. Sisk, J. H. Miller, J. D. Zimbrick, *Int. J. Radiat. Biol.* **1994**, 66, 505.
- [39] S. G. Swarts, M. D. Sevilla, D. Becker, C. J. Tokar, K. T. Wheeler, *Radiat. Res.* **1992**, 129, 333.
- [40] W. A. Bernhard, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 2187.
- [41] J. Barnes, W. Bernhard, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 887.
- [42] S. Steenken, *Biol. Chem.* **1997**, 378, 1293.
- [43] S. Steenken, S. V. Jovanovic, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 617.
- [44] D. Close, *Radiat. Res.* **1993**, 135, 1.
- [45] B. Giese, S. Wessley, M. Spormann, U. Lindemann, E. Meggers, M. E. Michel-Beyerle, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1050; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 996.
- [46] M. T. Milano, W. A. Bernhard, *Radiat. Res.* **1999**, 151, 39.

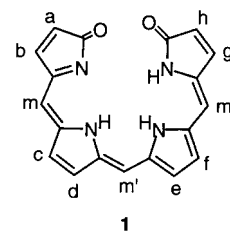
## Tetrapyrrole als $\pi$ -Donoren: ein Sandwichkomplex aus einer $\text{Pd}_2^{2+}$ -Einheit und zwei helicalen Bilindion-Palladium-Liganden\*\*

Pamela Lord, Marilyn M. Olmstead und Alan L. Balch\*

Die linearen Tetrapyrrole der Bilindion-Familie **1**<sup>[1]</sup> sind Metabolite des Häm-Abbaus, die eine auf molekularer Ebene kaum verstandene biologische Aktivität (Antioxidans<sup>[2]</sup> und antivirale Aktivität<sup>[3]</sup>) aufweisen. Wie Porphyrine bilden Bilindione vierfach koordinierte Metallkomplexe, die eine Vielzahl von Änderungen des Redoxzustandes, der elektronischen Struktur und der axialen Ligandenbindung eingehen können.<sup>[4–6]</sup> Der allgemeine Koordinationsmodus sowohl der Bilindione als auch der Porphyrine schließt die Bindung der vier Stickstoffatome zu einem zentralen Metall-Ion ein. Beim Bilindion-Liganden können die vier Stickstoffatome nicht coplanar sein, wenn sie an ein relativ kleines Übergangsmetall-Ion der ersten Periode gebunden sind, so daß helicale Komplexe entstehen. Hier berichten wir über die Bildung von Komplexen, die größere Übergangsmetall-Ionen der zweiten Periode enthalten und in denen die Metallierung der linearen Tetrapyrrole zu einer ungewöhnlichen Sandwichstruktur führt.

Die Behandlung von Octaethylbilindion **1** ( $\text{H}_3\text{OEB}$ ; a–h = Et) mit Palladium(II)-acetat in Chloroform/Ethanol, gefolgt von einer Chromatographie an Kieselgel, lieferte dunkelgrüne Kristalle von  $[\text{Pd}_4(\text{OEB})_2]$  in 66% Ausbeute. Das Elektronenspektrum des Komplexes, das Banden bei 831 nm ( $\epsilon = 2.2 \times 10^4$ ), 358 nm ( $\epsilon = 4.6 \times 10^4$ ) und 284 nm ( $\epsilon = 3.7 \times 10^4$ ) enthält, ähnelt eher dem von  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{OEBOMe})]$ <sup>[7]</sup> als denen anderer Komplexe wie  $[\text{Co}(\text{OEB})]$ <sup>[4]</sup> und  $[\text{Ni}(\text{OEB})]$ <sup>[5]</sup>, in denen das Tetrapyrrol einfach über vier M–N-Bindungen an das Metallzentrum koordiniert ist. Folglich wurde eine zusätzliche Bindung zu einem der Sauerstoffatome des OEB-Liganden erwartet.

Die durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmte Struktur von  $[\text{Pd}_4(\text{OEB})_2] \cdot \text{THF}$  ist in Abbildung 1 dargestellt. Der Komplex, der keine kristallographisch bedingte Symmetrie aufweist, besteht aus zwei helicalen  $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{OEB})$ -Einheiten, die über eine  $(\text{Pd}_2^{2+})$ -Einheit verbunden sind. Es ist bemerkenswert, daß jeder OEB-Ligand sieben Elektronenpaare mit den beiden Palladiumatomen, an die er gebunden ist, teilt. Während die Koordinationsgeometrie innerhalb der zwei  $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{OEB})$ -Teile des vierkernigen Komplexes denen einiger einkerniger Komplexe des OEB-Liganden



[\*] Prof. Dr. A. L. Balch, P. Lord, Dr. M. M. Olmstead  
Department of Chemistry  
University of California, Davis  
Davis, CA 95616 (USA)  
Fax: (+1) 530-752-8995  
E-mail: albalch@ucdavis.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den U.S. National Institutes of Health gefördert (Grant GM 26226).

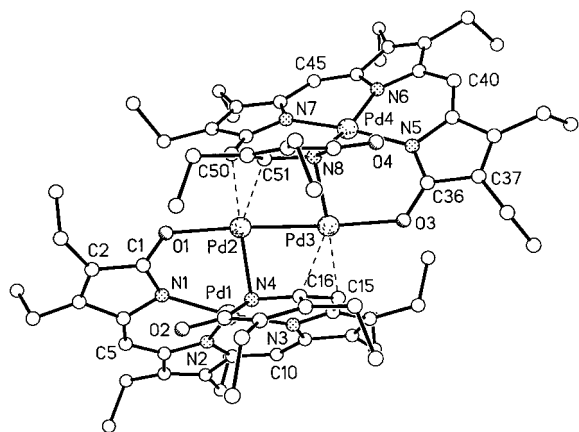


Abbildung 1. Perspektivische Ansicht der Struktur von  $[\text{Pd}_4(\text{OEB})_2]$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd1-N1 2.051(8), Pd1-N2 2.011(9), Pd1-N3 2.017(8), Pd1-N4 2.082(9), Pd3-N8 2.091(8), Pd4-N5 2.007(10), Pd4-N6 2.017(9), Pd4-N7 2.036(10), Pd4-N8 2.094(8), Pd2-N4 2.107(8), Pd2-C50 2.183(10), Pd2-C51 2.223(11), Pd3-C15 2.185(9), Pd3-C16 2.202(9), Pd2-O1 2.108(7), Pd3-O3 2.126(7), Pd2-N3 2.4725(11); N2-Pd1-N1 89.3(3), N2-Pd1-N3 90.4(3), N3-Pd1-N4 88.8(3), N1-Pd1-N4 93.4(3), N3-Pd1-N1 171.0(3), N2-Pd1-N4 167.5(3), N5-Pd4-N6 88.1(4), N6-Pd4-N7 89.8(4), N7-Pd4-N8 91.3(4), N5-Pd4-N8 93.1(4), N5-Pd4-N7 170.0(4), N6-Pd4-N8 165.8(3), O1-Pd2-Pd3 172.12(19), N4-Pd2-O1 94.6(3), N4-Pd2-Pd3 81.8(2), N8-Pd3-O3 94.6(3), N8-Pd3-Pd2 80.5(3).

ähnelt, bestehen Unterschiede in der Art der Wechselwirkung mit dem zentralen  $\text{Pd}_2^{2+}$ -Teil.

Die Koordinationsumgebung des zentralen  $(\text{Pd}_2^{2+})$ -Teils, der sich zwischen den beiden  $\text{Pd}(\text{OEB})$ -Einheiten befindet, weist einige überraschende Merkmale auf. Jedes Palladiumatom der  $(\text{Pd}_2^{2+})$ -Einheit ist an eine olefinische Bindung von einer der beiden  $\text{Pd}(\text{OEB})$ -Einheiten koordiniert. Eine derartige  $\eta^2$ -Koordination eines Übergangsmetallzentrums an das  $\pi$ -System an einem der *meso*-Kohlenstoffatome des OEB-Liganden ist in der Chemie der linearen Tetrapyrrole und Porphyrine beispieleslos.<sup>[8]</sup> Die Koordination von Übergangs- und Alkalimetall-Ionen an einzelne Pyrrolringe von Porphyrinen<sup>[9, 10]</sup> und Porphyrinogenen<sup>[11, 12]</sup> (die nichtkonjugiert sind) ist beschrieben worden, aber im vorliegenden Beispiel besteht die Koordination zu einer  $\pi$ -Bindung, die exocyclisch zum benachbarten Pyrrolring ist. Zwei der Stickstoffatome (N4 und N8), d. h. eines von jedem Tetrapyrrolring, sind auch an die zentrale  $(\text{Pd}_2^{2+})$ -Einheit koordiniert. Diese Stickstoffatome dienen als direkte Brückenglieder zwischen Pd1 und Pd2 und zwischen Pd3 und Pd4. Die Pd-N-Abstände, die die verbrückenden Stickstoffatome umfassen (Pd1-N4 2.082(9), Pd2-N4 2.107(8), Pd3-N8 2.091(8), Pd4-N8 2.094(8) Å), sind größer als die ausschließlich terminalen Pd-N-Abstände (2.007(10)–2.051(8) Å). Eine solche Verbrückung durch Pyrrol-Stickstoffatome in Übergangsmetallkomplexen von Porphyrinen und verwandten Tetrapyrrolen ist ungewöhnlich. Eine Verbrückung über Pyrrol-Stickstoffatome wurde allerdings in den Tetraphenylporphyrin( $\text{H}_2\text{tpp}$ )-Komplexen  $[(\text{tpp})\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2]$  und  $[(\text{tpp})\{\text{Re}(\text{CO})_3\}[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}][\text{SbCl}_6]$  gefunden.<sup>[13, 14]</sup> In diesen Komplexen sind die beiden Rheniumatome an entgegengesetzte Seiten des Porphyrins durch Koordination der drei Pyrrol-Stickstoffatome gebunden, und zwei der vier Stickstoffatome verbrücken die beiden Rheniumzentren. Auch hier sind die Re-N-Abstände bei den verbrück-

kenden Stickstoffatomen größer als bei den terminalen Stickstoffatomen. Schließlich ist eines der Sauerstoffatome von jeder  $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{OEB})$ -Einheit an den  $(\text{Pd}_2^{2+})$ -Teil koordiniert.

Die Gesamtstruktur des Zentrums von  $[\text{Pd}_4(\text{OEB})_2]$  entspricht der in anderen zweikernigen  $\text{Pd}^{\text{I}}$ -Komplexen. Diese Komplexe enthalten im allgemeinen sechs Donorzentren, die so um die Pd-Pd-Bindung angeordnet sind, daß sich an jedem Metallatom eine planare Koordination ergibt. In der  $(\text{Pd}_2^{2+})$ -Einheit weist der Pd-Pd-Abstand von 2.4725(11) Å auf eine Pd-Pd-Einfachbindung hin. Im Vergleich dazu betragen die Längen der nicht unterstützten Pd-Pd-Einfachbindungen in  $[\text{Pd}_2^{\text{I}}(\text{CNMe})_6]^{2+}$  und  $[\text{Pd}_2^{\text{I}}(\text{CNMe})_4\text{I}_2]$  2.5310(9)<sup>[15]</sup> bzw. 2.533(1) Å.<sup>[16]</sup> Andere Pd-Pd-Einfachbindungen haben Bindungslängen im Bereich von 2.5–2.7 Å.<sup>[17]</sup> Die verbleibenden Pd...Pd-Abstände (Pd1...Pd2 3.1298(11), Pd3...Pd4 3.1224(11) Å) sind viel größer und mit einer direkten Bindung zwischen diesen Atomen unvereinbar. Der Diamagnetismus von  $[\text{Pd}_4(\text{OEB})_2]$  ist leicht zu erklären: Die beiden diamagnetischen  $(\text{OEB})^{3-}$ -Liganden bilden mit zwei diamagnetischen  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Zentren (Pd1 und Pd4) Chelate, und die  $d^9$ - $\text{Pd}^{\text{I}}$ -Zentren Pd2 und Pd3 sind wie in vielen zweikernigen  $\text{Pd}^{\text{I}}$ -Komplexen über die direkte Pd-Pd-Bindung Spin-gekoppelt.

Jede  $\text{Pd}(\text{OEB})$ -Einheit in  $[\text{Pd}_4(\text{OEB})_2]$  ist chiral und hat eine *P*-helicale Konfiguration. Daher ist jeder einzelne vierkernige Komplex chiral. Die Raumgruppe  $P\bar{1}$  ist jedoch zentrosymmetrisch, und folglich enthalten Kristalle von  $[\text{Pd}_4(\text{OEB})_2]$  ein Racemat der beiden enantiomeren Helices.

Die Behandlung von  $[\text{Pd}_4(\text{OEB})_2]$  mit Pyridin/Ethanol führt zur Ausfällung schwarzer Kristalle des Komplexes  $[\text{Pd}(\text{OEB})]$  mit ungepaarten Elektronen, dessen EPR-Spektrum in Toluol bei 23 °C mit  $g = 2.003$  sehr intensiv ist, der aber kein NMR-Spektrum ergibt. Die durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmte Struktur dieses Komplexes ist in Abbildung 2

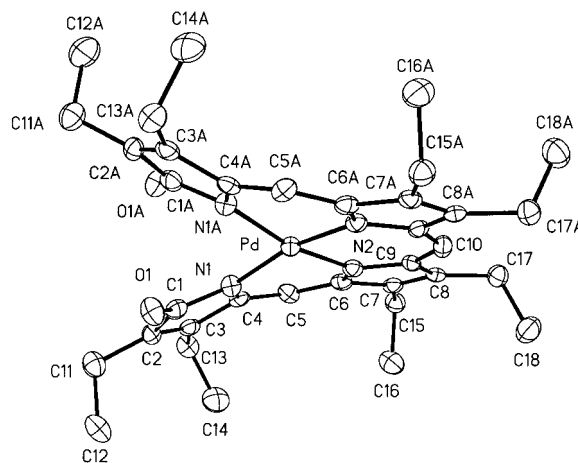


Abbildung 2. Perspektivische Ansicht der Struktur von  $[\text{Pd}(\text{oeb})]$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd-N1 2.012(4), Pd-N2 2.011(4); N1-Pd-N2 89.42(14), N1-Pd-N1A 93.5(2), N1-Pd-N2A 167.03(16), N2-Pd-N2A 90.6(2).

dargestellt. Der Komplex hat die helicale Geometrie, die für andere  $[\text{M}(\text{OEB})]$ -Komplexe charakteristisch und denen der beiden Endstücke von  $[\text{Pd}_4(\text{OEB})_2]$  ähnlich ist. Die Bildung von  $[\text{Pd}(\text{OEB})]$  aus der Pyridin/Ethanol-Lösung wird durch

die Fähigkeit des Pyridins bestimmt, an die zentrale Pd<sub>2</sub>-Einheit zu koordinieren und somit deren Freisetzung aus [Pd<sub>4</sub>(OEB)<sub>2</sub>] zu erleichtern.

Die η<sup>2</sup>-Koordination des Bilindions an ein Palladiumzentrum bewirkt nicht nur die ungewöhnliche, in Abbildung 1 dargestellte Struktur, sondern beeinflusst auch die chemische Reaktivität des Liganden. Wir werden über die Umordnung des Ligandenkerns in [Pd<sub>4</sub>(OEB)<sub>2</sub>] an anderer Stelle berichten.<sup>[18]</sup>

## Experimentelles

[Pd<sub>4</sub>(OEB)<sub>2</sub>]: Unter Stickstoff-Atmosphäre wurde eine Lösung von Palladium(II)-acetat (115 mg, 0.512 mmol) in Chloroform (5 mL) zu einer Lösung von Octaethylbiliverdin (30 mg, 0.054 mmol) in Ethanol (25 mL) gegeben. (Ethanol ist entscheidend für den Erfolg der Reaktion und dient als Reduktionsmittel.) Nachdem die Mischung 5 min auf 65 °C erhitzt und 1.5 h bei 25 °C gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wurde an Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel chromatographiert. Die erste dunkelgrüne Fraktion wurde gesammelt und zur Trockene eingedampft (Ausbeute: 27.5 mg, 66.5 %). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wuchsen durch langsame Diffusion von Wasser in eine Lösung des Komplexes in THF. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.759 (s, *meso*-CH), 6.007 (s, *meso*-CH), 5.156 (s, *meso*-CH), 2.575–1.892 (m, CH<sub>2</sub>), 1.340–0.863 (m, CH<sub>3</sub>); UV/Vis: λ<sub>max</sub> (ε) = 831 (2.2 × 10<sup>4</sup>), 358 (4.6 × 10<sup>4</sup>), 284 nm (3.7 × 10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>). Matrix-assistierte-Laser-Desorption/Ionisation(MALDI)-MS (Positivionen-Modus): Grundcluster bei 1527.00 atomaren Masseneinheiten.

Kristallstrukturanalyse von [Pd<sub>4</sub>(OEB)<sub>2</sub>]·THF: Dunkelgrüne Tafeln, Abmessungen 0.22 × 0.16 × 0.02 mm, triklin, Raumgruppe *P*1̄, *a* = 14.7685(15), *b* = 14.935(2), *c* = 16.328(2) Å, α = 87.407(9), β = 83.278(8), γ = 76.132(8)°, *V* = 3472.0(6) Å<sup>3</sup>, λ = 1.54178 Å, *Z* = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.532 Mg m<sup>-3</sup>; μ(CuKα) = 8.665 mm<sup>-1</sup>; Siemens-P4-Diffraktometer, rotierende Anode; 2θ-ω-Scans, 2θ<sub>max</sub> = 113°; *T* = 130 K; 9187 Reflexe wurden gesammelt; 9187 unabhängige Reflexe; min./max. Transmission 0.2516/0.8458; Lösung mit Direkten Methoden (SHELXS-97, G. M. Sheldrick, 1990); Verfeinerung durch Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methoden gegen *F*<sup>2</sup> (SHELXL-97; G. M. Sheldrick, 1997); 806 Parameter, *R*<sub>1</sub> = 0.0893, *wR*<sub>2</sub> = 0.1772 für alle Reflexe; *R*<sub>1</sub> = 0.0649 für 6915 berücksichtigte Reflexe (*I* > 2σ(*I*)). Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt.<sup>[19]</sup>

Kristallstrukturanalyse von [Pd(OEB)]: Schwarze Nadeln, Abmessungen 0.44 × 0.08 × 0.08 mm, monoklin, Raumgruppe *I*2/a, *a* = 13.274(3), *b* = 18.655(4), *c* = 14.144(3) Å, β = 116.00(3)°, *V* = 3141.3(11) Å<sup>3</sup>, λ = 0.71073 Å, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.392 Mg m<sup>-3</sup>; μ(MoKα) = 0.628 mm<sup>-1</sup>; Siemens-R3m/V-Diffraktometer; 2θ-ω-Scans, 2θ<sub>max</sub> = 45°; *T* = 140(2) K; 2198 Reflexe wurden gesammelt; 2030 unabhängige Reflexe; min./max. Transmission 0.770/0.952; Lösung mit Direkten Methoden (SHELXS-97, G. M. Sheldrick, 1990); Verfeinerung mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methoden gegen *F*<sup>2</sup> (SHELXL-97; G. M. Sheldrick, 1997); 195 Parameter, *R*<sub>1</sub> = 0.055, *wR*<sub>2</sub> = 0.0900 für alle Reflexe; *R*<sub>1</sub> = 0.042 für 1715 beobachtete Reflexe (*I* > 2σ(*I*)). Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication nos.“ CCDC-113559 und CCDC-114918 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (fax: (+44) 1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 23. Februar 1999 [Z13075]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2761–2763

**Stichwörter:** N-Liganden • Oligopyrrole • Palladium • π-Wechselwirkungen

[1] H. Falk, *The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments*, Springer, Wien, **1989**.

- [2] R. Stocker, Y. Yamamoto, A. F. McDonagh, A. N. Glazer, B. N. Ames, *Science* **1987**, 235, 1043.
- [3] T. Nakagami, S. Taji, M. Takahashi, K. Yamanishi, *Microbiol. Immunol.* **1992**, 36, 381; H. Mori, T. Otake, M. Morimoto, N. Ueba, N. Kunita, T. Nakagami, N. Yamasaki, S. Taji, *Jpn. J. Cancer Res.* **1991**, 82, 755.
- [4] A. L. Balch, M. Mazzanti, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9114.
- [5] J. V. Bonfiglio, R. Bonnett, D. G. Buckley, D. Hamzesh, K. M. Hursthouse, K. M. A. Malik, A. F. McDonagh, J. Trotter, *Tetrahedron* **1983**, 39, 1865.
- [6] a) A. L. Balch, M. Mazzanti, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12206; b) S. Attar, A. L. Balch, P. M. Van Calcar, K. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3317; c) S. Attar, A. Ozarowski, P. M. Van Calcar, K. Winkler, A. L. Balch, *Chem. Commun.* **1997**, 1115; d) A. L. Balch, L. Latos-Grażyński, B. C. Noll, M. M. Olmstead, N. Safari, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9056.
- [7] a) L. Latos-Grażyński, J. A. Johnson, S. Attar, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4493; b) R. Koerner, L. Latos-Grażyński, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9246.
- [8] Eine Verbindung, in der zwei Lithium-Ionen eine Sandwichverbindung mit zwei anionischen Porphyrinen bilden, wurde strukturell charakterisiert: C. S. Alexander, S. J. Retig, B. R. James, *Organometallics* **1994**, 13, 2542.
- [9] K. K. Dailey, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1985; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1833.
- [10] M. Senge, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1923.
- [11] C. Floriani, E. Solari, G. Solari, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2245.
- [12] C. Floriani, *Chem. Commun.* **1996**, 1257.
- [13] D. Cullen, E. Meyer, T. S. Srivastava, M. Tsutsui, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7603.
- [14] S. Kato, M. Tsutsui, D. Cullen, E. Meyer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 620.
- [15] D. J. Doonan, A. L. Balch, S. Z. Goldberg, R. Eisenberg, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1961.
- [16] N. M. Rutherford, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2833.
- [17] A. L. Balch, *Comments Inorg. Chem.* **1984**, 3, 51.
- [18] P. Lord, M. M. Olmstead, A. L. Balch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] S. Parkin, B. Moezzi, H. Hope, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, 28, 53.

## Das gemischtvalente (μ-Nitrido)dimangan-Anion [(CN)<sub>5</sub>Mn<sup>V</sup>(μ-N)Mn<sup>II</sup>(CN)<sub>5</sub>]<sup>6-</sup>\*

Jesper Bendix,\* Thomas Weyhermüller, Eckhard Bill und Karl Wieghardt\*

Die Synthese und Reaktivität von Komplexen der ersten Übergangsmetallreihe mit terminalen und verbrückenden Nitridoliganden bilden ein schnell wachsendes Forschungsgebiet. Verbindungen mit terminalen Nitridoliganden sind von

[\*] Dr. J. Bendix, Prof. Dr. K. Wieghardt, Dr. T. Weyhermüller, Dr. E. Bill  
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
Stiftstraße 34–36, D-45470 Mülheim an der Ruhr  
Fax: (+49) 208-306-3952  
E-mail: wieghardt@mpi-muelheim.mpg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. J.B. dankt für finanzielle Unterstützung vom Danish Research Council. Wir danken Dr. K. P. Simonsen für eine Probe von [Rh(tn)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>.