

die Fähigkeit des Pyridins bestimmt, an die zentrale  $\text{Pd}_2$ -Einheit zu koordinieren und somit deren Freisetzung aus  $[\text{Pd}_4(\text{OEB})_2]$  zu erleichtern.

Die  $\eta^2$ -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  $[\text{Pd}_4(\text{OEB})_2]$  an anderer Stelle berichten.<sup>[18]</sup>

## Experimentelles

$[\text{Pd}_4(\text{OEB})_2]$ : 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 eingeädtpt (Ausbeute: 27.5 mg, 66.5%). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wuchsen durch langsame Diffusion von Wasser in eine Lösung des Komplexes in THF.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.759$  (s, *meso*-CH), 6.007 (s, *meso*-CH), 5.156 (s, *meso*-CH), 2.575–1.892 (m,  $\text{CH}_2$ ), 1.340–0.863 (m,  $\text{CH}_3$ ); UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 831$  ( $2.2 \times 10^4$ ), 358 ( $4.6 \times 10^4$ ), 284 nm ( $3.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Matrix-assistierte-Laser-Desorptions/Ionisations(MALDI)-MS (Positivionen-Modus): Grundcluster bei 1527.00 atomaren Masseneinheiten.

Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Pd}_4(\text{OEB})_2] \cdot \text{THF}$ : Dunkelgrüne Tafeln, Abmessungen  $0.22 \times 0.16 \times 0.02$  mm, triklin, Raumgruppe  $\bar{P} \bar{1}$ ,  $a = 14.7685(15)$ ,  $b = 14.935(2)$ ,  $c = 16.328(2)$  Å,  $\alpha = 87.407(9)$ ,  $\beta = 83.278(8)$ ,  $\gamma = 76.132(8)$ °,  $V = 3472.0(6)$  Å $^3$ ,  $\lambda = 1.54178$  Å,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.532 \text{ Mg m}^{-3}$ ;  $\mu(\text{Cu}_\text{K}\alpha) = 8.665 \text{ mm}^{-1}$ ; Siemens-P4-Diffraktometer, rotierende Anode;  $2\Theta\omega$ -Scans,  $2\Theta_{\text{max}} = 113$ °;  $T = 130$  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-Quadrat-Methoden gegen  $F^2$  (SHELXL-97; G. M. Sheldrick, 1997); 806 Parameter,  $R1 = 0.0893$ ,  $wR2 = 0.1772$  für alle Reflexe;  $R1 = 0.0649$  für 6915 berücksichtigte Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ). Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt.<sup>[19]</sup>

Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Pd}(\text{OEB})]$ : Schwarze Nadeln, Abmessungen  $0.44 \times 0.08 \times 0.08$  mm, monoklin, Raumgruppe  $I2/a$ ,  $a = 13.274(3)$ ,  $b = 18.655(4)$ ,  $c = 14.144(3)$  Å,  $\beta = 116.00(3)$ °,  $V = 3141.3(11)$  Å $^3$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.392 \text{ Mg m}^{-3}$ ;  $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 0.628 \text{ mm}^{-1}$ ; Siemens-R3m/V-Diffraktometer;  $2\Theta\omega$ -Scans,  $2\Theta_{\text{max}} = 45$ °;  $T = 140(2)$  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-Quadrat-Methoden gegen  $F^2$  (SHELXL-97; G. M. Sheldrick, 1997); 195 Parameter,  $R1 = 0.055$ ,  $wR2 = 0.0900$  für alle Reflexe;  $R1 = 0.042$  für 1715 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ). 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 CB2 1EZ, UK (fax: (+44) 1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 23. Februar 1999 [Z 13075]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2761–2763

**Stichwörter:** N-Liganden • Oligopyrrole • Palladium •  $\pi$ -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. Hamzatash, 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 ( $\mu$ -Nitrido)dimangan-Anion $[(\text{CN})_5\text{Mn}^{\text{V}}(\mu\text{-N})\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{6-}**$

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 Forschungsbereich. 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  $[\text{Rh}(\text{tn})_3\text{Cl}_3]$ .

V, Cr und Mn bekannt,<sup>[1]</sup> während Nitrid-verbrückte Komplexe zwar von V, Cr und Fe, nicht aber von Mn beschrieben worden sind.<sup>[2]</sup> Das Interesse an diesen Verbindungsklassen geht auf ihre einzigartigen Molekülstrukturen mit sehr kurzen, kovalenten M-N-Bindungen (1.50–1.60 Å) zurück, auf ihre interessanten Elektronenstrukturen mit starken axialen Ligandenfeldern, die durch die M≡N-Bindungen bedingt sind, und schließlich auf ihre Fähigkeit, N-Atom-transferreaktionen einzugehen. Derartige Reaktionen sind besonders gut an Nitridomangan(v)-Komplexen mit Tetrapyrrol- oder Schiff-Base-Liganden untersucht worden: Die Übertragung eines N-Atoms auf Olefine wurde nachgewiesen.<sup>[3]</sup> N-Transferreaktionen zwischen zwei Metallionen, z. B. von Nitrido(porphyrinato)mangan(v) auf Porphyrinatochrom(III) sind von Bottomley und Neely<sup>[4]</sup> beschrieben worden. Der Homometall-N-Transfer von einem Nitridomangan(v)-Komplex auf eine andere Mangan(III)-Spezies ist kürzlich beobachtet worden.<sup>[5]</sup> Es ist daher erstaunlich, daß bis heute kein Nitrid-verbrückter Mangankomplex isoliert und charakterisiert wurde. Wir berichten hier über den ( $\mu$ -Nitrido)dimangankomplex  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-N})(\text{CN})_{10}]^{6-}$ .

Bei der Umsetzung des Komplexes  $[\text{Mn}^{\text{V}}(\text{N})(\text{salen})]^{3-}$  ( $\text{H}_2\text{salen} = \text{Bis}(\text{salicylidene})\text{ethylenediamin}$ ) mit KCN in Gegenwart eines Reduktionsmittels wie Hydrazin oder Methanol entstehen tiefrot-violette Lösungen, aus denen das Salz  $\text{K}_5\text{H}[\text{Mn}_2(\mu\text{-N})(\text{CN})_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **1** in geringer Ausbeute ausfiel. Die gleiche Verbindung wurde in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten, wenn ein  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Salz zu einer wäßrigen, KCN-haltigen Lösung von  $[\text{NMe}_4]_2\text{Na}[\text{Mn}^{\text{V}}(\text{N})(\text{CN})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[1b]</sup> gegeben wurde. Die Stabilität wäßriger Lösungen von **1** hängt von der Cyanidkonzentration ab. Komplex **1** zerfällt innerhalb von Sekunden in Abwesenheit von überschüssigem Cyanid, während er in 1.0 M NaCN-Lösung länger als 30 min beständig ist. Aus derartigen Lösungen wurden das gemischte Rubidium-Natrium-Salz  $\text{Na}_2\text{Rb}_4[\text{Mn}_2(\mu\text{-N})(\text{CN})_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  **2** sowie  $[\text{Rh}(\text{tn})_3]_2[\text{Mn}_2(\mu\text{-N})(\text{CN})_{10}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  **3** ( $\text{tn} = \text{Propan-1,3-diamin}$ ) durch Zugabe von RbCl bzw.  $[\text{Rh}(\text{tn})_3]\text{Cl}_3$  erhalten.

Abbildung 1 zeigt die Struktur des Anions in **2**:<sup>[6]</sup> es besitzt kristallographische  $2/m$ -Symmetrie, wobei das Zentrum des Anions auf einem Inversionszentrum liegt. Die äquatorialen zweimal vier Cyanoliganden sind ekliptisch angeordnet.<sup>[7]</sup> Die Analyse der thermischen Parameter der Atome C(10) und N(1) (Abbildung 1a) ergab, daß diese Atome stark fehlgeordnet sind. Mit Hilfe eines Split-atom-Modells für diese Atome mit isotropen thermischen Parametern ließ sich diese Fehlordnung problemlos modellieren (Abbildung 1b). Die Verfeinerung der Struktur konvergierte mit jeweils zwei gleich populierten Atomlagen für diese beiden Atome. Unter Annahme einer statischen Fehlordnung ergibt sich also, daß das Anion in **2** asymmetrisch ist und eine kurze (1.58(1) Å) und eine lange Mn–N-Bindung (1.84(1) Å) aufweist. Die kürzere Mn≡N-Bindung ist dabei nur 0.05–0.08 Å länger als die Mn≡N-Bindung in monomeren Nitridocyanomanganaten(v).<sup>[1b]</sup> Ganz entsprechend ist die Mn-C-Bindung in *trans*-Stellung zur kurzen Mn≡N-Bindung infolge des *trans*-Einflusses dieser Gruppe dann die längere (2.19(2) Å), und die kürzere Mn-C-Bindung (1.95(2) Å) ist *trans*-ständig zur längeren Mn-N-Bindung. Interessanterweise sind die vier

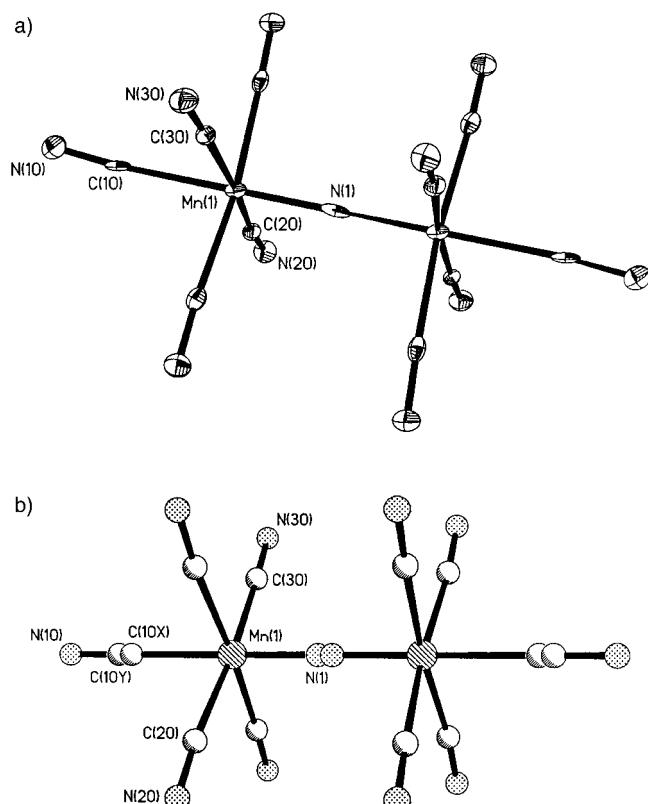


Abbildung 1. a) Struktur des Anions in Kristallen von **2** (Schwingungsellipsoide bei 60% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Mn(1)-N(1) 1.709(1), Mn(1)-C(10) 2.070(5), Mn(1)-C(20) 2.002(4), Mn(1)-C(30) 2.008(4); N(1)-Mn(1)-C(10) 179.97(9), N(1)-Mn(1)-C(20) 91.96(10), N(1)-Mn(1)-C(30) 94.07(9). b) Das im Text beschriebene Split-atom-Modell.

äquatorialen Mn-C-Bindungen in  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  und  $[\text{Mn}^{\text{V}}(\text{N})(\text{CN})_5]^{3-}$  mit 1.95(1) bzw. 1.985–2.001(8) Å<sup>[8]</sup> nahezu gleich lang und dies unbeschadet der Tatsache, daß die formalen Oxidationsstufen der beiden Mn-Ionen sich um *drei* Einheiten unterscheiden.<sup>[9]</sup> In **2** beträgt der mittlere Mn-C-Abstand der äquatorialen CN-Gruppen 2.005(4) Å. Die Struktur von **2** legt die Interpretation nahe, daß es sich bei dem asymmetrischen Anion um einen gemischtkovalenten  $\text{Mn}^{\text{V}}\text{-Mn}^{\text{II}}$ -Komplex handelt, der statisch auf zwei Positionen im Kristall fehlgeordnet ist.

Das effektive magnetische Moment von festem **3** steigt von 1.72  $\mu_{\text{B}}$  bei 4 K monoton auf 2.03  $\mu_{\text{B}}$  bei 300 K. Sie Salze **1** und **2** haben ebenfalls magnetische Momente in diesem Bereich, allerdings sind sie etwas weniger temperaturabhängig. Der  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert entspricht einem ungepaarten Elektron pro Zweikern-Einheit und ist das Ergebnis entweder einer intramolekularen, stark antiferromagnetischen Kopplung eines  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{IV}}$ -Systems oder wird durch ein Low-spin-Mn<sup>II</sup>-Low-spin-Mn<sup>V</sup>-System hervorgerufen. Im letztgenannten Fall weist die  $\text{Mn}^{\text{V}}\equiv\text{N}$ -Einheit wie alle bekannten Nitridomangan(v)-Komplexe einschließlich  $[\text{Mn}^{\text{V}}(\text{N})(\text{CN})_5]^{3-}$  eine spingepaarte Konfiguration ( $d_{xy}$ )<sup>2</sup> auf.<sup>[1b]</sup>

Die EPR-Spektren fester Proben von **1** und **2** zeigen bei 10 K ein breites, axiales Signal mit  $g_{\parallel} \approx 1.96$  und  $g_{\perp} \approx 2.18$  ohne erkennbare Hyperfeinstruktur. Wie in Abbildung 2 gezeigt, wird in gefrorener Lösung (1 M wäßrige NaCN-

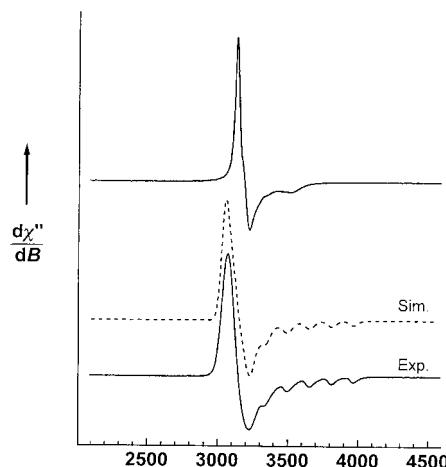


Abbildung 2. EPR-Spektrum ( $T=10\text{ K}$ ,  $\nu=9.64396\text{ GHz}$ ) einer festen Probe von **2** (oben) und einer gefrorenen wässrigen Lösung von **2** (unten). Die Simulation des Spektrums (gestrichelte Linie) wurde mit folgenden Parametern berechnet:  $g_{\parallel}=1.924$ ,  $g_{\perp}=2.181$ ,  $A_{\parallel}=141 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\perp}=20(5) \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ ; Gauß-Linien ( $W=36\text{ G}$ ).

Lösung) jedoch ein axiales Signal mit klar erkennbarer  $^{55}\text{Mn}$ -Hyperfeinstruktur des  $g_{\parallel}$ -Signals mit Kopplung zu nur *einem* Mn-Kern (sechs Linien) beobachtet. Bemerkenswerterweise zeigt das Festkörper-EPR-Spektrum des magnetisch verdünnter Salzes **3** ein Signal, das nahezu identisch ist mit dem der Lösungsspektren von **1** und **2**. Diese Experimente belegen, daß das Signal vom zweikernigen Anion stammt. Eine quantitative Auswertung des Signals ergab 60% des erwarteten Wertes. Das EPR-Spektrum einer gefrorenen Lösung von **2** konnte befriedigend für ein  $S=\frac{1}{2}$ -System simuliert werden, wobei der Elektronenspin von  $\frac{1}{2}$  mit einem Mn-Kernspin von gekoppelt ist (siehe Abbildung 2). Daraus folgt zwingend, daß das beobachtete Signal nicht von einem antiferromagnetisch gekoppelten  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{IV}}$ -System stammen kann. Für derartige Systeme mit  $S_t=\frac{1}{2}$  muß den Kopplungskoeffizienten zufolge eine Kopplung zu *beiden* Mn-Ionen beobachtet werden – wie es experimentell durch zahlreiche 11- bis 16-Linienspektren für derartige Komplexe belegt wird.<sup>[10]</sup> Das axiale EPR-Spektrum von  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-N})(\text{CN})_{10}]^{6-}$  mit  $^{55}\text{Mn}$ -hyperfeinstrukturiertem  $g_{\parallel}$  ähnelt sehr stark dem von *trans*- $[\text{Mn}(\text{pc})(\text{NEt}_3)_2]$  ( $\text{H}_2\text{pc}$  = Phthalocyanin), einem Low-spin-Mangan(II)-Komplex.<sup>[11]</sup>

Das Elektronenspektrum von  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-N})(\text{CN})_{10}]^{6-}$  in cyanidhaltiger, wässriger Lösung (Abbildung 3) unterscheidet sich deutlich von denen bekannter Cyanomanganate; es werden ein sehr intensives Absorptionsmaximum bei 345 nm ( $\epsilon=2.25 \times 10^4\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) und ein weniger starkes bei 543 nm beobachtet. Ersteres ist um eine Größenordnung intensitätsstärker als die Charge-Transfer(CT)-Bande ähnlicher Energie von  $[\text{Mn}^{\text{V}}(\text{N})(\text{CN})_5]^{3-}$  und viel intensiver als irgendeine CT-Bande oberhalb 250 nm von  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Es liegt daher nahe, diesen Übergang einer Intervalenzbande zuzuordnen. Die 543-nm-Absorption liegt bei ähnlicher Energie wie der  $^1\text{A}_1(\text{d}_{xy})^2 \rightarrow ^1\text{E}(\text{d}_{xy})^1(\text{d}_{xz}, \text{d}_{yz})^1$ -Übergang in  $[\text{Mn}(\text{N})(\text{CN})_5]^{3-}$  (516 nm). Daher ordnen wir diese Bande dem Mn<sup>V</sup>-zentrierten d-d-Übergang zu; er „borgt“ sich Inten-

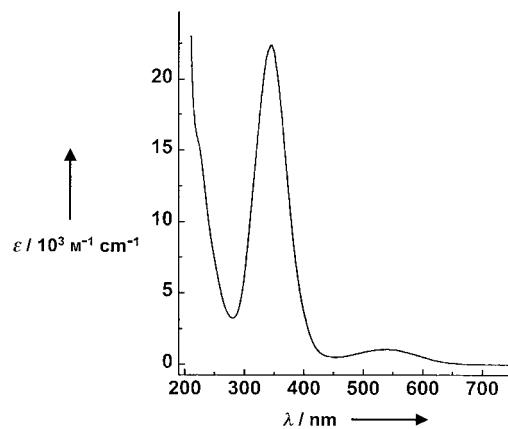


Abbildung 3. UV/Vis-Spektrum einer wässrigen Lösung (1.0 M NaCN) von **2**.

sität von der 345-nm-Bande (weder  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$  noch  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$  weisen Übergänge oberhalb 360 nm auf!).

Im IR-Spektrum der Salze **1**, **2** und **3** wird die  $\nu_{\text{as}}(\text{Mn-N-Mn})$ -Valenzschwingung im Bereich  $935\text{--}976\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Diese Schwingung liefert zwar keine so schmale und intensive Bande wie die  $\nu(\text{Mn}\equiv\text{N})$ -Streckschwingung in Mn-Komplexen mit terminalen Nitridogruppen, aber sie ist deutlich IR-aktiver als die entsprechende  $\nu_{\text{as}}(\text{Mn-O-Mn})$ -Schwingung bei  $880\text{ cm}^{-1}$  im tatsächlich symmetrischen oxoverbrückten Komplex  $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\text{CN})_{10}]^{6-}$ .<sup>[12]</sup> Die  $\nu_{\text{as}}(\text{Mn-N-Mn})$ -Schwingung in **1**, **2** und **3** liegt energetisch nur geringfügig unterhalb der  $\nu(\text{Mn}\equiv\text{N})$ -Schwingung in oktaedrischen einkernigen Nitromangan(v)-Komplexen.<sup>[1]</sup>

Den Strukturdaten, insbesondere den EPR-Spektren in Zusammenhang mit den Suszeptibilitätsmessungen, zufolge handelt es sich bei dem Anion  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-N})(\text{CN})_{10}]^{6-}$  um einen gemischtvalenten  $\text{Mn}^{\text{V}}\text{-Mn}^{\text{II}}$ -Komplex der Klasse II nach Robin und Day mit nahezu *lokalisierten* Valenzen. Obwohl es durchaus Beispiele für zweikernige, homonukleare Komplexe mit so großem Unterschied zwischen den formalen Oxidationsstufen der beiden Metallionen gibt, sofern die beiden Metallionen stark unterschiedliche Ligandensphären aufweisen, ist das  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-N})(\text{CN})_{10}]^{6-}$ -Ion beispiellos, weil die Asymmetrie allein durch das verbrückende Stickstoffatom hervorgerufen wird. Ein verwandtes, aber weniger extremes Beispiel ist  $[\text{V}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{L})(\mu\text{-N})\text{V}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{L})]$  ( $\text{L}$  = Tetramethyl-ethylendiamin), in dem die Koordinationszahlen der beiden V-Zentren unterschiedlich sind.<sup>[13]</sup>

### Experimentelles

**1:** Methode 1: Zu einer mit Ar gespülten Suspension von  $[\text{Mn}(\text{N})(\text{salen})]^{3b}$  (1.3 g, 3.9 mmol) in  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{DMF}$  (1/1/1; 40 mL) wurden KCN im Überschuss (3.4 g, 52 mmol) und  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.8 g, 16 mmol) gegeben. Dieses Gemisch wurde unter Ar unter Rückfluß erhitzt, bis sich alles gelöst hatte. Nach Kühlung auf  $20^\circ\text{C}$  wurde ein braun-violetter, mikrokristalliner Niederschlag abfiltriert, der mit  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  (1/1) 3 × gewaschen wurde. Das Produkt ist luftstabil. Ausbeute: 0.31 g (26%). IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\nu=2098\text{(s)}, 2083\text{(s)}(\nu(\text{CN})), 936\text{(m, br)}(\nu_{\text{as}}(\text{Mn-N-Mn}))$ ; UV/Vis (1.0 M NaCN/H<sub>2</sub>O):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon [\text{M}^{-1}\text{ cm}^{-1}]$ ) = 543 ( $1.16 \times 10^3$ ), 345 ( $2.45 \times 10^4$ ), 223sh ( $1.72 \times 10^4$ );  $\mu_{\text{eff}}=1.65\text{ }\mu_{\text{B}}$  (10 K) bis  $1.88\text{ }\mu_{\text{B}}$  (300 K); Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{K}_3\text{Mn}_2\text{N}_{11}\text{O}_2$  (gef.): C 19.48 (19.29), H 0.82 (0.77), K 31.78 (30.08), Mn 17.82 (17.72), N 24.99 (24.81).

Methode 2: Zu einer Ar-durchspülten, wässrigen 1 M KCN-Lösung (15 mL) von  $(\text{NMe}_4)_2\text{Na}[\text{Mn}(\text{N})(\text{CN})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (390 mg, 1.0 mmol) wurde eine wäss-

lige Lösung (3 mL) von  $Mn^{II}(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$  (245 mg, 1.0 mmol) gegeben, woraufhin die Farbe der Lösung von Rosa nach Tiefrot-violett umschlug. Nach 10 min Rühren bei 20°C wurde festes KCN (2.5 g, 38 mmol) portionsweise zugegeben. Das Produkt wurde wie oben isoliert. Ausbeute: 0.51 g (83 %).

**2:** Zu einer 0.5 M wäßrigen Lösung (3.5 mL) von NaCN und **1** (150 mg, 0.244 mmol) wurde festes RbCl (0.5 g, 4.1 mmol) gegeben. Kleine, verwachsene violette Rhomboedren von **2** wurden nach 2 h isoliert. Ausbeute: 116 mg (54 %); IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\tilde{\nu} = 2108(\text{s}), 2084(\text{s}) (\text{v}(\text{CN}))$ ,  $1623(\text{s}) (\delta(\text{H}_2\text{O}))$ ,  $940(\text{m}, \text{br.}) (\text{v}_{\text{as}}(\text{Mn-N-Mn}))$ ;  $\mu_{\text{eff}} = 1.81 \mu_B$  (4.2 K) bis  $2.02 \mu_B$  (300 K); Elementaranalyse (%): ber. für  $C_{10}H_{12}Mn_2N_{10}Na_2O_6Rb_4$  (gef.): C 13.65 (13.68), H 1.37 (1.48), Mn 12.41 (12.00), N 17.51 (17.69).

**3:** Zu einer 0.5 M wäßrigen Lösung von NaCN (20 mL) und **1** (120 mg, 0.195 mmol) wurde eine wäßrige Lösung (10 mL) von  $[\text{Rh}(\text{tn})_3]\text{Cl}_3$  (100 mg; 0.23 mmol) sehr langsam (tropfenweise) gegeben. Flache, violette Nadeln wurden isoliert. Ausbeute: 125 mg (89 %). IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\tilde{\nu} = 2118(\text{s}), 2100(\text{s}), 2083(\text{s}) (\text{v}(\text{CN}))$ ,  $976(\text{m}) (\text{v}_{\text{as}}(\text{Mn-N-Mn}))$ ;  $\mu_{\text{eff}} = 1.72 \mu_B$  (4 K) bis  $2.03 \mu_B$  (300 K); Elementaranalyse (%): ber. für  $C_{28}H_{80}Mn_2N_{23}O_{10}Rh_2$  (gef.): C 27.68 (27.92), H 6.64 (6.58), Mn 9.04 (8.18), N 26.52 (26.39).

Eingegangen am 18. März 1999 [Z 13182]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2766–2768

**Stichwörter:** Gemischvalente Verbindungen · Mangan · Mehrfachbindungen · Nitride

- [1] a) A. Niemann, U. Bossek, G. Haselhorst, K. Wieghardt, B. Nuber, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 906–915; b) J. Bendix, K. Meyer, T. Weyhermüller, E. Bill, N. Metzler-Nolte, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1767–1775; c) K. Meyer, J. Bendix, N. Metzler-Nolte, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7260–7270.
- [2] a) S. C. Critchlow, M. E. Lerchen, R. C. Smith, N. M. Doherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8071–8075; b) A. L. Odom, C. C. Cummins, *Organometallics* **1996**, *15*, 898–900; c) W. R. Scheidt, D. A. Summerville, I. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6623–6628.
- [3] a) J. T. Groves, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2073–2074; b) J. DuBois, J. Hong, E. M. Carreira, M. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 915–916.
- [4] L. A. Bottomley, F. L. Neely, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5435–5439.
- [5] a) L. K. Woo, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1125–1136; b) C. J. Chang, D. W. Low, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 270–271.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **2**: Die Daten wurden auf einem Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer mit  $Mo_K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) bei 100(2) K aufgenommen. Eine Absorptionskorrektur wurde mit dem SADABS-Programm (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1994**) durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-Kleinste-Quadrat-Methoden gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXTL-Programmpaket, Version 5.1). Kristallabmessungen:  $0.35 \times 0.24 \times 0.06 \text{ mm}$ ; orthorhombisch, Raumgruppe *Cmca*,  $a = 17.102(2)$ ,  $b = 16.662(2)$ ,  $c = 9.0070(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 2566.6(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.278 \text{ g cm}^{-3}$ . Von 6411 gemessenen Reflexen mit  $2.38^\circ < \theta < 23.31^\circ$  waren 966 kristallographisch unabhängig, 955 wurden beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ); 102 Parameter;  $R(F) = 0.0263$ ,  $wR(F^2) = 0.0614$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410749 angefordert werden.
- [7] In Kristallen von **2** gibt es bindende Wechselwirkungen zwischen allen *cis*-ständigen (äquatorialen) Cyanoliganden und den  $Rb^+$ -Gegenionen. Es ist daher nicht möglich zu unterscheiden, ob die ekliptische Konformation des Anions auf elektronische oder Packungseffekte zurückzuführen ist.
- [8] a) A. Tullberg, N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1974**, *28*, 551–562; b) J. Bendix, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Für  $[\text{Mn}^V(\text{N})(\text{CN})_5]^{3-}$ : J. Bendix, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, eingereicht; für  $[\text{Mn}^{III}(\text{CN})_6]^{4-}$ : A. Tullberg, N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1974**, *28*, 551–562.

- [10] a) K.-O. Schäfer, R. Bittl, W. Zweygart, F. Lendzian, G. Haselhorst, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, W. Lubitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13104–13120.
- [11] J. Livorness, T. D. Smith, J. R. Pilbrow, G. R. Sinclair, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1984**, *80*, 425–436.
- [12] R. F. Ziolo, R. H. Stanford, G. R. Rossman, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7910–7915.
- [13] K. L. Sorensen, M. E. Lerchen, J. W. Ziller, N. M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2678–2679.

## Gezielte Synthese von Early-late-Zr-Ir-Rh-Heterotrimetallverbindungen durch Metallaustausch\*\*

Marc A. F. Hernandez-Gruel, Jesús J. Pérez-Torrente, Miguel A. Ciriano,\* Fernando J. Lahoz und Luis A. Oro\*

Übergangsmetallsulfidcluster spielen in vielen biologischen Systemen und in der industriellen Festphasenkatalyse eine wichtige Rolle.<sup>[1]</sup> Die Chemie von mehrkernigen Metall-Schwefel-Verbindungen mit sehr unterschiedlichen Übergangsmetallen, d.h. von heteronuclearen Komplexen mit frühen und späten Übergangsmetallen (Early-late-Heterometallkomplexen), ist dennoch kaum entwickelt,<sup>[2]</sup> obwohl sie ein großes Potential für neue Reaktivitätsmuster bei katalytischen<sup>[3]</sup> und stöchiometrischen Reaktionen aufweist.<sup>[4]</sup> Ein Ziel ist es, Möglichkeiten zu finden, den unterschiedlichen Ansprüchen der räumlich sehr nahen Metallzentren an ihre elektronische und koordinative Umgebungen gerecht zu werden und gleichzeitig stabile Verbindungen zu erhalten.<sup>[5]</sup> Hierzu berichteten wir kürzlich über die Herstellung der Early-late-Heterodimetall(ELHB)-Komplexe  $[\text{CpTi}(\mu_3\text{-S})_3\text{-}\{\text{Rh}(\text{tfbb})\}]$  (tfbb = Tetrafluorobenzbaralen) und  $[[\text{CpTi}]_2(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-S})_4\text{[Rh}_4(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]]$  durch additive Deprotonierung von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SH})_2]$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) mit methoxoverbrückten Rhodium-Zweikernkomplexen.<sup>[6]</sup> Im folgenden berichten wir über die gezielte Synthese neuer dreikerniger Early-late-Heterotrimetall(ELHT)-Komplexe ausgehend von dem Zir-

[\*] Prof. Dr. L. A. Oro, Dr. M. A. Ciriano, Dr. M. A. F. Hernandez-Gruel, Dr. J. J. Pérez-Torrente, Dr. F. J. Lahoz  
Departamento de Química Inorgánica  
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón  
Universidad de Zaragoza – CSIC  
E-50009 Zaragoza (Spanien)  
Fax: (+34) 976761143  
E-mail: oro@posta.unizar.es  
mciriano@posta.unizar.es

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Dirección General de Enseñanza Superior (DGES, Projekte PB95-221-C1 und PB94-1186) und vom Ministerio de Educación y Cultura (Stipendium an M.A.F.H.-G.) gefördert. Wir danken Dr. E. Gutierrez Puebla (ICMM – CSIC) für die Möglichkeit, Geräte und Einrichtungen für die Kristallstrukturuntersuchungen nutzen zu können.