

Metallkomplexe mit Tetrapyrrol-Liganden, XXVIII [1]

Mononukleare Nitridomangan(V)-Porphyrine: die ersten Mangan-Stickstoff-Dreifachbindungen

Metal Complexes with Tetrapyrrole Ligands, XXVIII [1]

Mononuclear Nitridomanganese(V) Porphyrins: the First Manganese Nitrogen Triple Bonds

Johann W. Buchler*, Christine Dreher und Kiong Lam Lay

Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt,
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

Z. Naturforsch. **37b**, 1155–1162 (1982); eingegangen am 17. März 1982

Manganese Porphyrins, Nitridomanganese Complexes, Metal Nitrogen Triple Bonds

The first complexes containing a manganese-nitrogen triple bond, nitrido(octaethylporphinato)manganese(V) [MnN(OEP)]** and nitrido[meso-tetra(*p*-tolyl)porphinato]manganese(V) [MnN(TTP)], are prepared by hypochlorite oxidation of the corresponding methoxomanganese(III) porphyrins, Mn(OEP)OMe and Mn(TTP)OMe, in the presence of ammonia. The red, pentacoordinated, diamagnetic species are identified by UV/VIS-, IR-, ¹H NMR, and mass spectra. While the isoelectronic oxochromium(IV) or oxomolybdenum(IV) porphyrins behave as weak oxidants or reductants, respectively, the nitridomanganese(V) unit in the square pyramidal environment is chemically remarkably stable.

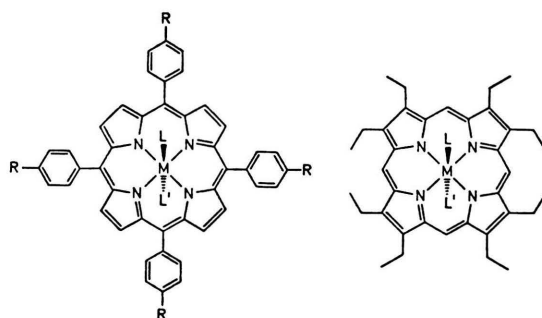
Neutrale und geladene Komplexe mit Übergangsmetall-Stickstoff-Mehrfachbindungen genießen in neuerer Zeit lebhaftes Interesse [2]. Terminale Nitridoliganden finden sich hauptsächlich in den Halogenokomplexen ReNCl₃, MoNBr₃, [MnCl₄][−] (M = Mo, W, Re, Ru, Os), d. h. bevorzugt in der zweiten und dritten Übergangsmetallserie. Das erste Nitridometallporphyrin war ein zweikerniger μ -Nitridokomplex, [Fe(TPP)]₂N (1a) [3], dann folgten ein Nitridoosmium(VI)-Porphyrin, OsN(OEP)OMe (3b) [4], weiterhin die hier zu beschreibenden Nitridomangan(V)-Porphyrine, MnN(TTP) (2c) und MnN(OEP) (3c) [5], und schließlich das Tribromid MoN(TPP)Br₃ (1d) [6], jeweils mit terminalen Nitridoliganden.

Anlaß für unsere weitere Erforschung der Manganporphyrine bildete die gegenwärtige Suche nach Oxometalloporphyrinen, die als Cytochrom P-450-Modelle zur Hydroxylierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe herangezogen werden sollen [1, 7, 8]. Unter aeroben Bedingungen nimmt Mangan im Porphyrinsystem die Oxidationsstufe + 3 ein [9–11].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. W. Buchler.

** *Verwendete Abkürzungen*

(OEP)^{2−}, (TTP)^{2−}, (TPP)^{2−}, resp. (OEPMe₂)^{2−}: Dianionen des Octaethylporphyrins, meso-Tetra(*p*-tolyl)porphyrins, meso-Tetraphenylporphyrins, resp. *a*, γ -Dimethyl-*a*, γ -dihydrooctaethylporphyrins.



1 M(TPP)LL' (R = H)
2 M(TTP)LL' (R = CH₃)

3 M(OEP)LL'

	M	L	L'	Bemerkungen
a	Fe	N/2	–	μ -Nitridokomplex, Fe ^{III/IV}
b	Os	N	OMe	Os ^{VI}
c	Mn	N	–	Mn ^V
d	Mo	N	Br ₃	Mo ^{VI}
e	Mn	N ₃	–	Mn ^{III}
f	Mn	N ₃	O/2	Mn ^{IV} ; μ -Oxokomplex
g	Mn	–	–	Mn ^{II}
h	Mn	O	–	Mn ^{IV}
i	Mn	Cl	–	Mn ^{III}
j	Mn	O	Cl	Mn ^V
k	Mn	OMe	–	Mn ^{III}
l	Cr	O	–	Cr ^{IV}
m	Ti	O	–	Ti ^{IV}
n	V	O	–	V ^{IV}
p	Mn	Cl	Py	Mn ^{III}
o	Os	NH ₃	NH ₃	Os ^{II}
r	Pd	Cl	Cl	Pd ^{IV}
s	Pt	Cl	Cl	Pt ^{IV}

3c: 601 [MnN(OEP)⁺, 100%],
 587 [Mn(OEP)⁺, 29%],
 301,5 [MnN(OEP)²⁺, 12%] und
 294,5 [Mn(OEP)²⁺, 7%].

Das Massenspektrum von MnN(OEP) zeigte darüber hinaus mit geringerer Intensität die für OEP-Komplexe typischen zwei Peak-Gruppen, die durch die „Benzyl“-Fragmentierung der 8 peripheren Ethylgruppen ausgehend von den Ionen Mn(OEP)⁺ oder Mn(OEP)²⁺ entstehen [19].

¹H-Resonanzspektren

Die in Tab. I angegebenen Kernresonanz-Signale von MnN(TTP) und MnN(OEP) hatten Linienbreiten und chemische Verschiebungen, die für viele andere diamagnetische Metallporphyrine typisch sind und damit auch den Diamagnetismus dieser Verbindungen bewiesen [20, 21].

Tab. I. ¹H-NMR-Daten der Nitridomangan(V)-Porphyrine MnN (TTP) (**2e**) und MnN (OEP) (**3e**). (δ in ppm gegen int. TMS, Lösungsmittel CDCl₃, JEOL JNM-PS 100, 100 MHz).

2e Zuordnung		3e Zuordnung	
2,66	s, <i>p</i> -CH ₃ (Tol)	1,98	t, CH ₃ (Et)
7,56	d, <i>m</i> -H (Tol)	4,18	q, CH ₂ (Et)
8,12	d, <i>o</i> -H (Tol)	10,42	s, meso-H
8,95	s, peri-H		

Nach Scheer und Katz [20] gibt es eine ausgeprägte Neigung zur Erhöhung der chemischen Verschiebung mit zunehmender Oxidationszahl des Zentralmetalls; dies gilt besonders für die meso-Protonen (Methinbrücken) des OEP-Systems [20] und die peripheren Protonen der Pyrrolringe des TTP-Systems [21–25], d. h. jeweils für die direkt an den Porphyrinring gebundenen Protonen. Wie sich die Nitridomangan(V)-Porphyrine in diesen Verlauf einordnen, zeigt Tab. II. Offensichtlich liegen die chemischen Verschiebungen der entsprechenden Protonensignale für Mn^V zwischen den sonst für zweiwertige bzw. vier- bis sechswertige Metall-Ionen gefundenen. Das Mn^V-Ion hat also „effektiv“ eine wesentlich geringere Oxidationszahl. Dies ist auf die außerordentlich starke π -Donorwirkung des dreifach gebundenen Nitridoliganden zurückzuführen – oder auf dessen im Vergleich zu den anderen, in Tab. II aufgeführten Axial-Liganden geringere

Tab. II. Chemische Verschiebung der direkt an den Porphyrinring gebundenen Protonen in einigen Metallporphyrinen [δ in ppm, Literaturdaten, in CDCl₃].

	Zweiwertige Metalle	Mn ^V	Vier- und sechswertige Metalle mit Axial-Liganden
TTP-System, H-peri	Zn: 8,83 [21] Pt: 8,74 [23] Pd: 8,80 [21]	8,95	TiO: 9,22 [22] CrO: 9,21 [1] MoO: 9,16 [24] OsO ₂ : 9,16 [25] PtCl ₂ : 9,15 [23]
OEP-System, H-meso	Zn: 10,05 [20] Mg: 10,06 [16] Pd: 10,08 [20]	10,42	TiO: 10,48 [20] CrO: 10,56 [1] MoO: 10,58 [16] OsO ₂ : 10,75 [20]

Elektronegativität [2]. Die π -Donorwirkung des Nitridoliganden führt zu einer Bevölkung der im Mn^V-Ion unbesetzten d_{xz}, d_{yz}-Orbitale, deren so induzierte Elektronendichte ihrerseits auf die e_g- π^* -Molekülorbitale des Porphyrinliganden abfließen kann, wie an anderen Beispielen früher gezeigt wurde [23, 26], und damit eine Hochfeldverschiebung der ¹H-Resonanz-Signale bewirkt.

Da die d_{xz}, d_{yz}-Orbitale in die Mangan-Stickstoff-Dreifachbindung einbezogen sind, verbleibt als einziges Orbital für die Aufnahme der beiden am Mn^V-Ion verbleibenden d-Elektronen das d_{xy}-Orbital, in das sie mit antiparallelen Spin eintreten und so ein diamagnetisches „low-spin“-d²-System ausbilden, das auch bei den weiter oben erwähnten Oxochrom(IV)- und Oxomolybdän(IV)-Porphyrinen vorliegt.

Axial unsymmetrische TTP-Komplexe haben normalerweise 2 Dubletts für die *o*-Protonen der Tolygruppen, da die Regionen oberhalb und unterhalb der Porphyrinebene diastereotop sind [22]. Dieser Effekt ist für pentakoordinierte Oxokomplexe, z. B. TiO(TTP) bei 0 °C [22] und MoO(TTP) bei 20 °C wahrnehmbar [24]. Beim Aufheizen der Substanzen setzt rasche Rotation der *p*-Tolylgruppen relativ zur Porphyrinebene ein. Die beiden Dubletts der *o*-Protonen koaleszieren dann zu einem einzigen Dublett. Ebenso wie bei CrO(TTP) [1] findet man bei MnN(TTP) schon bei Raumtemperatur Koaleszenz und somit Beweglichkeit der *p*-Tolylgruppen. Für CrO(TTP) war Abkühlen auf –60 °C [1], für MnN(TTP) auf –40 °C erforderlich, um eine weitere Aufspaltung des *o*-Protonen-Dubletts herbeizuführen (s. Abb. 2, Spuren A–C). Damit war das

Vorliegen einer axial unsymmetrischen Spezies für **2c** bewiesen.

Das Absinken der Rotationsbarriere der *p*-Tolylgruppen in der Reihenfolge $\text{MoO(TTP)} > \text{TiO(TTP)} > \text{CrO(TTP)} > \text{MnN(TTP)}$ mag auf zunehmende Verspannungen innerhalb der Metallporphyrin-Einheit hindeuten, die im Sinne einer Rotationserleichterung wirken sollen [22].

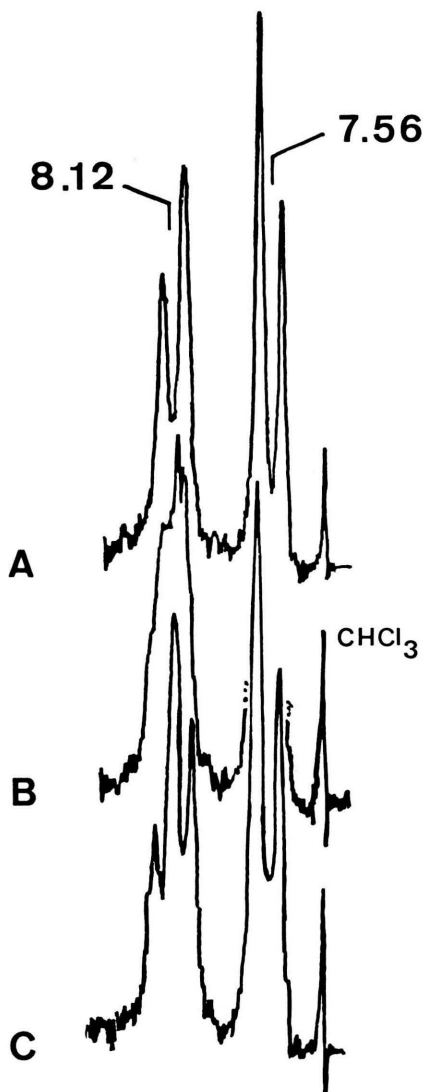


Abb. 1. Ausschnitt aus dem ^1H -Resonanzspektrum von MnN(TTP) (**2c**) zwischen 7,0 und 8,5 ppm bei A: -10°C , B: -20°C , C: -40°C (JNM-C 60-HL, 60 MHz, CDCl_3).

Elektronenanregungsspektren

Die Elektronenspektren von MnN(TTP) (**2c**) und MnN(OEP) (**3c**) (Abb. 1, 2; Tab. III) erinnern sehr an die Spektren vieler anderer Metallporphyrine, deren Zentral-Ionen fast oder ganz abgeschlossene Elektronenschalen besitzen [27]. Gegenüber den

Tab. III. Elektronenanregungsspektren der Nitridometall(V)-Porphyrine MnN(TTP) (**2c**) und MnN(OEP) (**3c**) (UNICAM SP 800 B, Lösungsmittel CH_2Cl_2 , Sch: Schulter).

Nr.	λ_{max} (log ϵ in Klammern) [nm]
2c	570(3,43), 536(4,28), 500(3,51; Sch), 421(5,58), 400(4,53; Sch)
3c	560(4,49), 522(4,17), 475(3,32), 402(5,35), 328(4,22)

ähnlich gebauten Oxometallporphyrinen sind jedoch die Spektren hypsochrom verschoben. Dies zeigt ein Vergleich der β -Banden in der TTP-Serie

MO(TTP) , M = Ti, V, Cr, Mo [1, 21, 22, 24]:

$546 < \lambda_\beta < 554 \text{ nm}$

MnN(TTP) : $\lambda_\beta = 536 \text{ nm}$

und der α -Banden in der OEP-Serie:

MO(OEP) , M = Ti, V, Cr, Mo [1, 16]:

$572 < \lambda_\alpha < 578 \text{ nm}$

MnN(OEP) : $\lambda_\alpha = 560 \text{ nm}$.

An anderem Orte [26, 27] ist eine solche hypsochrome Verschiebung mit einer d_π - p_π -Rückbindung vom Zentralmetall zum Porphyrinliganden in Verbindung gebracht worden. Demgemäß zeigen auch die Elektronenspektren, daß vom Mn^{V} -Ion d_π -Elektronendichte auf den Porphyrinliganden fließt. Diese Elektronenabgabe muß in Anbetracht der hohen formalen Oxidationszahl des Mangans auf die sehr starke Donorwirkung des Nitridoliganden zurückgeführt werden, die damit nicht nur in den ^1H -Resonanzspektren, sondern auch hier zum Ausdruck kommt. Das Nitridomangan(V)-Ion, MnN^{2+} , muß also im Sinne von Pearson als weiche Säure bezeichnet werden, etwa so weich wie Pd^{IV} oder Pt^{IV} , wenn man die Lage der β -Bande in Pd(TTP)Cl_2 (**2r**) oder Pt(TTP)Cl_2 (**2s**) mit 534 oder 537 nm heranzieht [23].

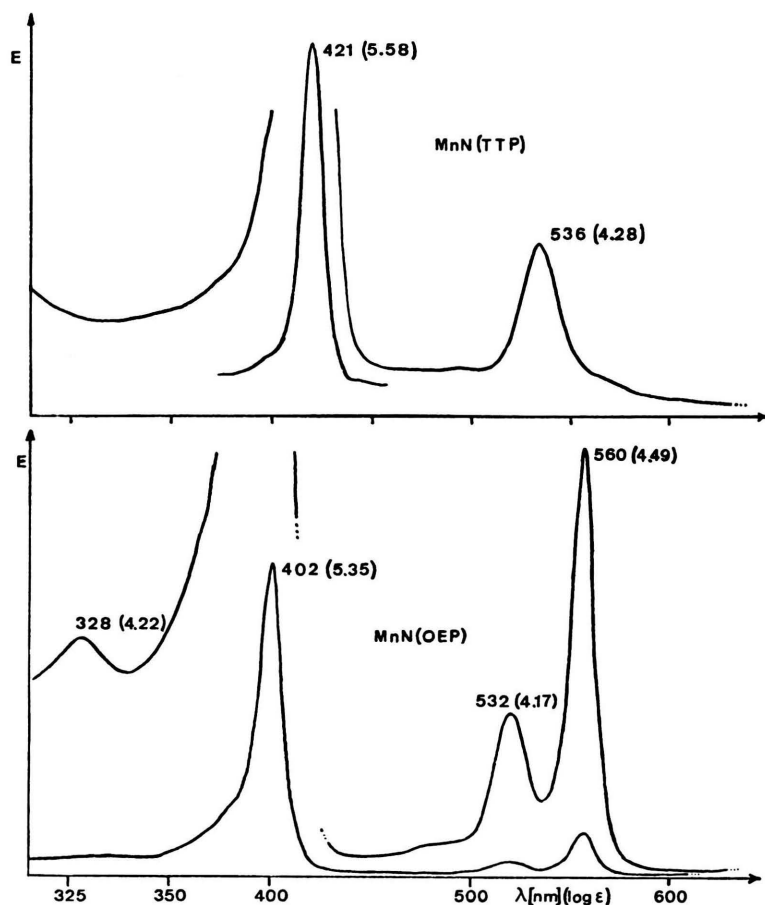


Abb. 2. Elektronenanregungsspektrum von MnN(TTP) (**2c**) und MnN(OEP) (**3c**) [UNICAM SP 800 B, CH₂Cl₂].

Infrarotspektren

Daß die Nitridomangan(V)-Komplexe **2c** und **3c** den Oxochrom(IV)-Komplexen **2l** und **3l** isoster sind, erkennt man am Vergleich der IR-Spektren. In **2c** und **2l** oder **3c** und **3l** findet man sämtliche Banden hinsichtlich Lage und relativer Intensität übereinstimmend, mit einer Ausnahme: Anstelle der CrO-Bande bei 1020 cm⁻¹ in **2l** oder bei 1015 cm⁻¹ in **3l** tritt je eine andere Bande in Erscheinung. Diese liegt für **2c** bei 1049 cm⁻¹ oder für **3c** bei 1048 cm⁻¹ und damit in dem für terminale Nitridoliganden typischen Bereich von 948–1123 cm⁻¹ [2]. Sie wird daher der Mn≡N-Valenzschwingung zugeordnet. Die Os≡N-Bande ist in **3b** bei 1008 cm⁻¹ gefunden worden [4].

Ausblick

In Tab. IV sind die inzwischen bekannten, quadratisch pyramidal konfigurierten mononuklearen

Tab. IV. Oxo- und Nitridometallgruppen, die bisher in quadratisch-pyramidalen, einkernigen Metallporphyrinkomplexen in Substanz isoliert und analysiert (Fettdruck) oder nachgewiesen bzw. postuliert sind (Normaldruck).

IV	V	VI	VII	VIII
d ⁰ TiO ²⁺		MoN ³⁺		
d ¹	VO ²⁺	CrO ³⁺ , CrN ²⁺		
d ²		CrO ²⁺ , MoO ²⁺	MnO ³⁺ , MnN ²⁺	
d ³			MnO ²⁺	FeO ³⁺
d ⁴				FeO ²⁺

Oxo- und Nitridometallporphyrine in Abhängigkeit der Gruppennummer des Zentral-Ions und der d-Elektronenkonfiguration zusammengestellt. Für das Verständnis des eingangs erwähnten Cytochroms P-450 ist erwähnenswert, daß das Oxidationsvermögen der Oxokomplexe mit Zunahme der d-Elektronenzahl in der Diagonale folgendermaßen zunimmt: TiO²⁺ ~ VO²⁺ < CrO²⁺ ≪ MnO²⁺ ~ FeO²⁺

[1]. Die Titanyl- und Vanadylkomplexe (d^0 , d^1) haben praktisch kein Oxidationsvermögen, Chromylkomplexe (d^2) oxidieren Alkohole [1], während Manganyl- und Ferrylkomplexe (d^3 , d^4) bereits Alkene und Kohlenwasserstoffe angreifen [7, 8, 12, 14, 28] und deshalb kaum zu isolieren sind (Oxidation von Lösungsmitteln und des Porphyrin-Liganden!).

Die Molybdän-Spezies MoN^{3+} (Mo^{VI}) und MoO^{2+} (Mo^{IV}) sind als einzige Vertreter der 2. Übergangsmetallreihe erwartungsgemäß keine sehr starken Oxidationsmittel im Porphyrin-System – die Mo^{IV} -Komplexe autoxidieren im Gegenteil leicht zu beständigen Mo^{V} -Porphyrinen.

Die noch nicht rein erhaltenen Porphyrinkomplexe mit den Baugruppen CrO^{3+} [28, 29] und MnO^{3+} [7, 30] sind trotz d^1 - bzw. d^2 -Konfiguration starke Oxidationsmittel, vermutlich wegen der hohen Oxidationsstufe des Zentralmetalls. Die inzwischen dargestellten Nitrido-chrom(V)-Porphyrine [31] und die hier behandelten Nitridomangan(V)-Porphyrine sind wegen des starken Donoreffekts der Nitridogruppe viel beständiger und bilden ein interessantes Bindeglied zu den hochaktiven Manganyl- und Ferryl-Spezies.

Versucht man, das Mn^{V} -Ion in **3c** z.B. mit Natriumanthracenid zu reduzieren, so wird der Porphyrinring angegriffen. Die Methylierung der so entstandenen Spezies liefert in mäßiger Ausbeute α,γ -Dimethyl- α,γ -dihydrooctaethylporphinatinitridomangan(V), $\text{MnN}(\text{OEPMe}_2)$, als beständige, gut kristallisierende Verbindung [32]. Dieser Reaktionsverlauf zeigt die geringe Oxidationswirkung der $\text{Mn}\equiv\text{N}$ -Gruppe sehr deutlich.

Während **2c** und **3c** zu kleine Kristalle bildeten, lieferte das neue $\text{MnN}(\text{OEPMe}_2)$ für eine Röntgenstrukturanalyse hinreichend große Kristalle. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung werden an anderem Orte beschrieben [32]; hier sei nur der sehr kurze $\text{Mn}\equiv\text{N}$ -Abstand von 151 pm mitgeteilt, der die aus spektralen Daten abgeleitete starke Kovalenz der $\text{Mn}\equiv\text{N}$ -Bindung erneut hervorhebt.

Beschreibung der Versuche

Verwendete Chemikalien

Manganacetat, $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, stammte von E. Merck, Aluminiumoxid (Stufe I, neutral) von WOELM Pharmaceuticals. meso-Tetra(p-tolyl)-porphyrin [$\text{H}_2(\text{TTP})$] wurde nach Literaturmethode [25] hergestellt, Octaethylporphyrin [$\text{H}_2(\text{OEP})$] von

STREM Chemicals, Andover/Mass./USA, geliefert. Wäßrige Natriumhypochlorit-Lösung (13% aktives Chlor) war eine Spende der BASF AG.

Verwendete Geräte

Massenspektren wurden mit einem Varian-MAT-CH5- bzw. Varian-MAT-311 A-Massenspektrometer bei einer Quelltemperatur von 200–250 °C, die IR-Spektren mit einem PERKIN-ELMER-397-Gerät in KBr aufgenommen. Die übrigen Geräte sind in Tab. I und III aufgeführt.

Elementaranalysen

Ausführung durch Analytische Laboratorien (vormals A. Bernhardt), D-5251 Elbach. Die Proben wurden bei 50 °C im Hochvakuum getrocknet.

Methoxo[tetra(p-tolyl)porphinato]mangan(III) – $\text{Mn}(\text{TTP})\text{OMe}$ (**2k**)

In einer Soxhlet-Apparatur wurden 670 mg (1 mmol) $\text{H}_2(\text{TTP})$ aus einer Hülse zu einer siedenden Lösung von 1 g (4 mmol) $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 1 g wasserfreiem NaOAc in 300 ml Toluol/Eisessig (1:1) über 18 h extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und die Lösung des Rückstandes in CH_2Cl_2 filtriert, mit Wasser gewaschen, mit 50 ml einer 10-proz. Natronlauge 1 h gerührt, von der Lauge getrennt, mit Wasser gewaschen und eingedampft. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 an einer Säule aus Al_2O_3 (III, n, 40×3 cm) chromatographiert. Dabei wurde zunächst etwas unumgesetztes $\text{H}_2(\text{TTP})$, dann mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9:1) der grüne Mn^{III} -Komplex eluiert. Diese Fraktion wurde i. Vak. eingedampft und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ umkristallisiert. Man erhielt 660 mg (87%) dunkelgrüne Kristalle von $\text{Mn}(\text{TTP})\text{OMe}$.

$\text{C}_{49}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{MnO}$ (754,82)

Ber. C 77,97 H 5,21 N 7,42 O 2,12 Mn 7,28,
Gef. C 77,72 H 5,20 N 7,30 O 2,26 Mn 7,27*.

* Verbrennungsrückstand als Mn_2O_3 .

Elektronenspektrum in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9:1), λ_{max} ($\log \epsilon$) = 603 (3,88), 570 (3,91), 520 (3,66), 470 (4,88), 421 (4,57), 402 (4,67), 382 (4,67). – IR (KBr): 2765 (CH–OMe), 1075 (CO), 445 (MnO) cm^{-1} .

Methoxo(octaethylporphinato)mangan(III), $\text{Mn}(\text{OEP})\text{OMe}$ (**3k**)

Genau entsprechend der vorstehenden Darstellung von $\text{Mn}(\text{TTP})\text{OMe}$ wurden 267 mg (0,5 mmol) $\text{H}_2(\text{OEP})$ mit $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ metalliert und aufgearbeitet. Man erhielt 247 mg (80%) in Lösung olivbraunes, im festen Zustand braunes $\text{Mn}(\text{OEP})\text{OMe}$, das mit $\text{Mn}(\text{OEP})\text{OAc}$ verunreinigt war.

$\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{MnO}$, $\text{Mn}(\text{OEP})\text{OMe}$ (618,75),
 $\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{MnO}_2$, $\text{Mn}(\text{OEP})\text{OAc}$ (646,76).

Elektronenspektrum in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9:1), λ_{max} (Banden I–V): 572, 545, 459, 417, 367 nm; Intensitätsreihenfolge: $\text{V} > \text{III} > \text{IV} > \text{II} > \text{I}$. – IR (KBr): 2740 ($\text{CH}-\text{OMe}$), 1640 ($\text{CO}-\text{OAc}$) cm^{-1} .

Wegen der im IR-Spektrum erkennbaren Acetat-Verunreinigung wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet. Der Axial-Ligand ist für die Oxidation zu Mn^{V} unerheblich.

Nitrido[tetra(p-tolyl)porphinato]mangan(V),
MnN(TTP) (2c)

Eine Lösung von 151 mg (0,2 mmol) $\text{Mn}(\text{TTP})\text{OMe}$ in 100 ml CH_2Cl_2 wurde mit 1 ml 6 N wäfr. NH_3 versetzt und mit 1 ml NaOCl -Lösung gerührt, bis eine Farbänderung von grün nach rot eintrat (*ca.* 8–10 min). Die Lösung wurde mit Wasser neutral gewaschen und i. Vak. eingedampft. Die Lösung des Rückstandes in CH_2Cl_2 wurde an einer Säule aus Al_2O_3 (III, n, 30×3 cm) chromatographiert. Das einzige rote Eluat wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Man erhielt 119 mg (81%) roter Kristalle von $\text{MnN}(\text{TTP})$. Aus Benzol erschienen monokline Prismen. Am Säulenkopf der Chromatographie blieben Mn^{III} -Porphyrine haften.

$\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{Mn}$ (737,79)

Ber. C 78,14 H 4,92 N 9,49 Mn 7,45, 00,00 Cl 0,00,
Gef. C 78,32 H 5,08 N 9,49 Mn 7,02*, 00,42 Cl 0,05.

* Verbrennungsrückstand als Mn_2O_3 .

Nitrido(octaethylporphinato)mangan(V),
MnN(OEP) (2c)

Eine Lösung von 124 mg ($\sim 0,2$ mmol) $\text{Mn}(\text{OEP})\text{OMe}$ in 100 ml CH_2Cl_2 wurde mit 1 ml 6 N wäfr. NH_3 versetzt und mit 1 ml NaOCl -Lösung gerührt, bis eine Farbänderung von braun nach rot eintrat. Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen und i. Vak. eingedampft. Die Lösung des Rückstandes in CH_2Cl_2 wurde an einer Säule aus Al_2O_3 (III, n, 30×3 cm) chromatographiert. Das rote Eluat wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus CH_2Cl_2 kristallisiert: 118 mg ($\sim 97\%$) rote Kristalle. Braune Mn^{III} -Komplexe verblieben am Säulenkopf.

$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_5\text{Mn}$ (601,72)

Ber. C 71,86 H 7,37 N 11,64 Mn 9,13 00,00,
Gef. C 71,48 H 7,32 N 11,86 Mn 9,30* 00,05.

* Differenz zu 100%.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten. Herrn Prof. Dr. P. Paetzold und Herrn Dr. H. Maisch (Aachen) sind wir für NMR- und Massenspektren, Herrn Doz. Dr. J. Veith (Darmstadt) für weitere Massenspektren dankbar.

- [1] Als Mitteilung XXVII gilt: J. W. Buchler, K. L. Lay, L. Castle und V. Ullrich, *Inorg. Chem.* **21**, 842 (1982).
- [2] K. Dehnicke und J. Strähle, *Angew. Chem.* **93**, 451 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 413 (1981).
- [3] W. R. Scheidt, D. A. Summerville und I. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6623 (1976).
- [4] A. Antipas, J. W. Buchler, M. Gouterman und P. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 198 (1980).
- [5] J. W. Buchler und K. L. Lay, *Chemiedozententagung*, Erlangen 1980; s. auch Ref. [2].
- [6] K. Dehnicke, H. Prinz, W. Kaftz und R. Kuja-nek, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 20.
- [7] J. T. Groves, W. J. Kruper (Jr.) und R. C. Haus-halter, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6375 (1980).
- [8] C. L. Hill und B. C. Schardt, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6374 (1980).
- [9] P. A. Loach und M. Calvin, *Biochemistry* **2**, 361 (1963).
- [10] L. J. Boucher, *Coord. Chem. Rev.* **7**, 289 (1972).
- [11] J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock und H. H. Schneehage, *Chem. Ber.* **106**, 2710 (1973).
- [12] B. Schardt, F. J. Hollander und C. L. Hill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 765.
- [13] I. Willner, J. W. Otvos und M. Calvin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 964.
- [14] J. T. Groves, W. J. Kruper (Jr.), R. C. Haus-halter und W. M. Butler, *Inorg. Chem.* **21**, 1363 (1982).
- [15] J. R. Budge, B. M. Gatehouse, M. C. Nesbit und B. O. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 370.
- [16] J. W. Buchler, G. Eikelmann, L. Puppe, K. Roh-bock, H. H. Schneehage und D. Weck, *Liebigs Ann. Chem.* **745**, 135 (1971).
- [17] J. F. Kirner und W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **14**, 2081 (1975).
- [18] K. M. Kadish und S. Kelly, *Inorg. Chem.* **18**, 2968 (1979).
- [19] H. Budzikiewicz, in D. Dolphin: *The Porphyrins*, Vol. III, S. 401, Academic Press, New York 1978.
- [20] H. Scheer und J. J. Katz, in K. M. Smith (ed.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, S. 460, Elsevier, Amsterdam 1975.
- [21] H. Stoppa, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1976.
- [22] S. S. Eaton und G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6594 (1977).
- [23] J. W. Buchler, K. L. Lay und H. Stoppa, *Z. Naturforsch.* **35b**, 433 (1980).
- [24] T. Diebold, B. Chevrier und R. Weiss, *Inorg. Chem.* **18**, 1193 (1979).
- [25] J. W. Buchler und M. Folz, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1439 (1977).
- [26] J. W. Buchler, W. Kokisch und P. D. Smith, *Struct. Bonding [Berlin]* **34**, 79 (1978).

- [27] M. Gouterman, in D. Dolphin (ed.): The Porphyrins, Vol. III, S. 1, Academic Press, N.Y. 1978.
- [28] J. T. Groves und W. J. Kruper (Jr.), J. Am. Chem. Soc. **101**, 7613 (1979).
- [29] J. T. Groves und R. C. Haushalter, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1981**, 1165.
- [30] R. Dagani, Chem. Eng. News **60**, 59 (1982).
- [31] K. Gersonde, A. Raap, K. L. Lay, C. Dreher und J. W. Buchler, Inorg. Chem. Manuskript eingereicht.
- [32] J. W. Buchler, C. Dreher, K. L. Lay, J. Y. Lee und W. R. Scheidt, Inorg. Chem. Manuskript eingereicht.