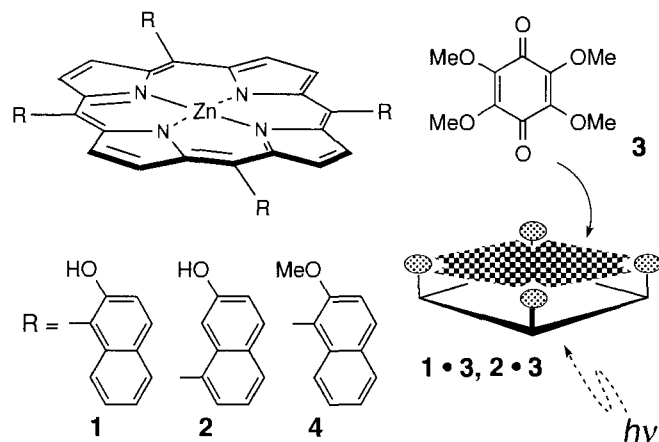


# Photoinduzierter Elektronentransfer zwischen multifunktionellen, über mehrere H-Brücken verknüpften Porphyrin- und Ubichinon-Analoga\*\*

Takashi Hayashi\*, Takashi Miyahara, Shigeichi Kumazaki, Hisanobu Ogoshi\* und Keitaro Yoshihara

In den vergangenen zehn Jahren wurde Elektronentransfer(ET)-Prozessen sehr viel Aufmerksamkeit geschenkt, nicht zuletzt wegen ihrer Bedeutung in biologischen Systemen. Die Kombination Chinon-Linker-Porphyrin scheint besonders gut geeignet zu sein, um den Mechanismus von ET-Prozessen zu erhellen, und viele einzigartige Porphyrin-Chinon-Verbindungen wurden bislang entworfen und beschrieben<sup>[1, 2]</sup>. Es gibt allerdings nur sehr wenige Untersuchungen mit Porphyrin-Chinon-Systemen, die nichtkovalent über spezifische Donor-Acceptor-Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind<sup>[3, 4]</sup>, obwohl ET-Prozesse in der Natur oft in einer Assoziaten aus mehreren, nichtkovalent miteinander verbundenen Chromophoren auftreten<sup>[5]</sup>. Vor kurzem berichteten wir über die molekulare Erkennung bei der Fläche-auf-Fläche-Paarbildung zwischen einem Porphyrin und einem Ubichinon durch mehrere Wasserstoffbrückenbindungen<sup>[6]</sup>. Hier möchten wir über den ET in Porphyrin-Chinon-Komplexen berichten, bei denen schwache chemische Wechselwirkungen den Donor und den Acceptor cofacial fixieren.

Wir synthetisierten die Zinkporphyrine Zink(II)-*meso-d,d,d,d*-tetra(2-hydroxy-1-naphthyl)porphyrin **1** und Zink(II)-*meso-d,d,d,d*-tetra(7-hydroxy-1-naphthyl)porphyrin **2** jeweils aus der freien Porphyrin-Base<sup>[6a, d, 7]</sup>. Die Fläche-auf-Fläche-Wechselwirkung zwischen dem Zinkporphyrin und Tetramethoxy-*p*-



benzoquinon **3** wurde <sup>1</sup>H-NMR- und Vis-Absorptions-spektroskopisch charakterisiert; die Affinitäten wurden durch im Bereich zwischen 550 und 700 nm Vis-spektroskopisch verfolgte Titration mit deutlichen isobestischen Punkten ( $K_a(1\cdot3) = 2.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ ,  $K_a(2\cdot3) = 2.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ ) in Toluol bei 298 K be-

stimmt. Die Stern-Volmer-Auftragungen zeigen eine effiziente Löschung der Fluoreszenz von **1** und **2** bei niedrigen Chinon-Konzentrationen ( $[3] < 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ). Mit Zink(II)-*meso-d,d,d,d*-tetra(2-methoxy-1-naphthyl)porphyrin **4** wurde dagegen im gleichen Konzentrationsbereich des Chinons keine Fluoreszenzlöschung festgestellt, was darauf hindeutet, daß die statische Löschung der Fluoreszenz von **1** und **2** auf einen Elektronentransfer aus dem photoangeregten Zustand auf **3** im Fläche-auf-Fläche-angeordneten Komplex zurückzuführen ist. Die Abstände zwischen dem Porphyrin- und dem Chinon-Ring in **1·3** und **2·3** wurden anhand von CPK-Molekülmodellen zu ca. 3.5 und 6.0 Å bestimmt<sup>[8]</sup>.

Die zeitaufgelösten Messungen der Fluoreszenz von **1** und **2** in wasserfreiem Toluol ergaben eine einfach exponentielle Abnahme der Fluoreszenz mit einer Lebensdauer von  $(2.0 \pm 0.1)$  bzw.  $(2.2 \pm 0.1) \text{ ns}$ <sup>[9]</sup>. Abbildung 1a zeigt die Transientenab-

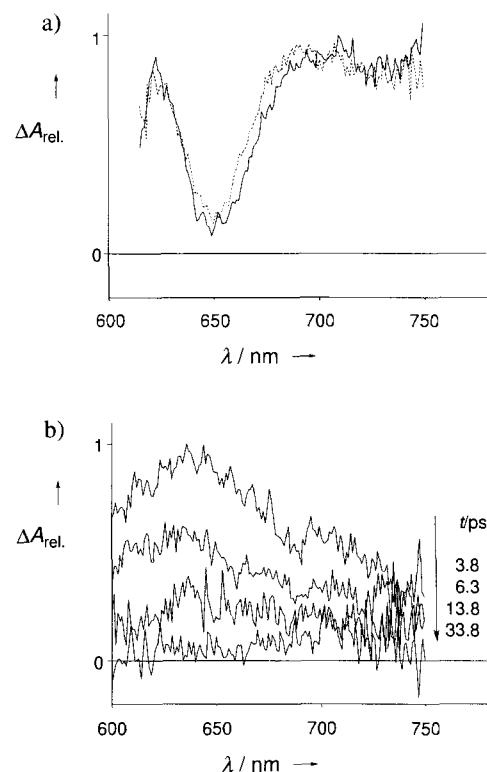


Abb. 1. a) Transientspektren von **1** ( $1.69 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) 5.0 ps (durchgezogene Linie) sowie 45.0 ps (gestrichelte Linie) nach Anregung bei 570 nm in Toluol. b) Transientspektren des Radikalkations von **1** ( $1.69 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) 3.8, 6.3, 13.8 und 33.8 ps nach Anregung bei 570 nm in Gegenwart von **3** ( $8.94 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) in Toluol.

sorptionsspektren von **1** nach Anregung mit Farbstoff-Laser-Pulsen (570 nm, Halbwertsbreite  $\leq 3 \text{ ps}$ )<sup>[10]</sup>. Zwischen 615 und 750 nm tritt eine breite Absorption des angeregten Zustands auf und bei 650 nm ein Absorptionsminimum infolge stimulierter Emission, was für einen angeregten Singulettzustand von Zinkporphyrinen charakteristisch ist. Die 5 bis 45 ps nach der Anregung mit Laserlichtpulsen aufgenommenen Spektren unterscheiden sich – in Übereinstimmung mit der Fluoreszenzlebensdauer – nicht wesentlich. Für **2** wurden qualitativ die gleichen Ergebnisse erhalten.

Die Transientenabsorptionsspektren von **1** und **2** in Gegenwart von **3** zeigen eine deutliche zeitabhängige positive Absorption bei 640 nm (Abb. 1b), wodurch sie sich stark von denen ohne **3** unterscheiden (Abb. 1a). Die Spektren sind charakteri-

[\*] Dr. T. Hayashi, Prof. H. Ogoshi, T. Miyahara  
Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry  
Faculty of Engineering, Kyoto University  
Kyoto 606-01 (Japan)  
Telefax: Int. +75/753-4979

S. Kumazaki, Prof. K. Yoshihara  
Institute for Molecular Science, Okazaki, Aichi 444 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Specially Promoted Research (Nr. 04101003) vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur unterstützt.

stisch für das Zinkporphyrin-Radikalkation<sup>[5b, 11, 12]</sup>. Bereits unmittelbar nach der Anregung fehlt in den Spektren die Absenkung bei 650 nm, die für den angeregten Zustand des Zinkporphyrins charakteristisch ist. Die ET-Geschwindigkeitskonstanten für die Hinreaktion wurden in beiden Proben zu  $\geq 4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  geschätzt (diese Bestimmung ist durch die Pulsbreite und das Signal-Rausch-Verhältnis begrenzt). Das Verschwinden des Radikalpaars wurde bei 650 nm aufgezeichnet (Abb. 2) und

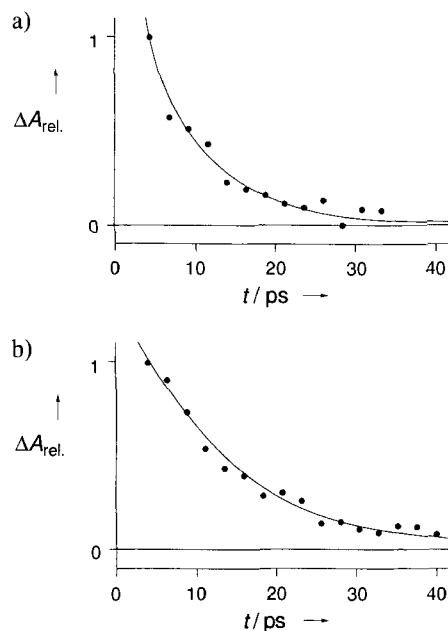


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Transientenabsorption nach dem Erreichen des maximalen Absorptionswertes bei  $(650 \pm 2) \text{ nm}$  für a) **1** ( $1.69 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) und b) **2** ( $2.36 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) in Toluol nach einem Laserblitz (570 nm) in Gegenwart von **3** ( $8.94 \times 10^{-3}$  bzw.  $9.33 \times 10^{-3} \text{ M}$ ).

ließ sich mit einfach exponentiellen Kurven mit den Zeitkonstanten  $(1.1 \pm 0.4) \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  für **1** und  $(6.8 \pm 0.3) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  für **2** beschreiben. Dagegen deuteten die Transientenabsorptionsspektren von Zink(II)-*meso-d,d,d*-tetra(2-methoxy-1-naphthyl)-porphyrin **4** auch in Gegenwart von **3** in großem Überschuß nicht auf das Vorhandensein einer Radikalspezies hin (keine Daten angegeben).

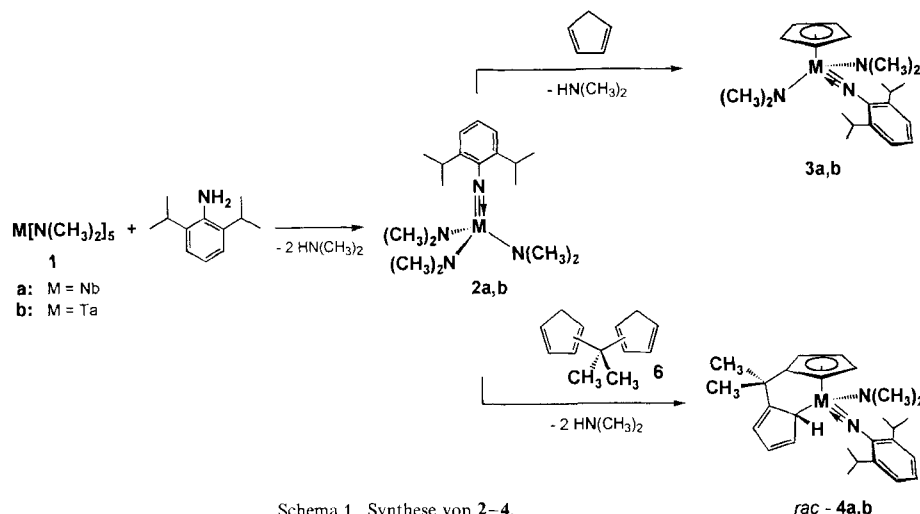
Wir haben hier also das erste Beispiel für einen in wenigen Pikosekunden ablaufenden ET zwischen einem Zinkporphyrin und einem Chinon, die in der Fläche-auf-Fläche-Anordnung durch spezifische nichtkovalente Wechselwirkung miteinander verknüpft sind. Die ET-Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und die Rückreaktion sind mindestens so groß wie die in kovalent verbrückten Porphyrin-Chinon-Komplexen<sup>[13]</sup>. Die Geschwindigkeit des Elektronentransfers ist dabei weder durch die Diffusion des Donors noch durch die des Acceptors begrenzt, und die Assoziation über Wasserstoffbrückenbindungen scheint während der Anregung, der Ladungstrennung und der Rekombination stabil zu sein. Weitere Untersuchungen zur Kinetik und zum Mechanismus der ET-Reaktion unter Verwendung unterschiedlicher Chinone und Porphyrine werden zur Zeit durchgeführt.

**Stichworte:** Chinone · Elektronentransfer · Molekulare Erkennung · Porphyrinoide · Wasserstoffbrücken

- [1] Neuere Übersichtsartikel zu ET-Reaktionen bei kovalent verknüpften Porphyrin-Chinon-Verbindungen: a) H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 849; b) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435; c) J. L. Sessler, *Isr. J. Chem.* **1992**, *32*, 449; d) V. V. Borovkov, R. P. Evstigneeva, L. N. Strekova, E. I. Filippovich, *Russ. Chem. Rev.* **1989**, *58*, 602.
- [2] Beispiele für ET-Reaktionen von Chinon-überkappten Porphyrinen: a) J. S. Lindsey, D. C. Mauzerall, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6528; b) J. S. Lindsey, J. K. Delaney, D. C. Mauzerall, H. Linschitz, *ibid.* **1988**, *110*, 3610; c) J. K. Delaney, D. C. Mauzerall, J. S. Lindsey, *ibid.* **1990**, *112*, 957; d) C. Krieger, J. Weiser, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6055; e) D. Mauzerall, J. Weiser, H. Staab, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 4807; f) H. A. Staab, J. Weiser, E. Baumann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2275; g) W. F. R. Klann, F. Laermmer, T. Elsaesser, E. Baumann, M. Futscher, H. A. Staab, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 567; h) F. Pöllinger, H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, C. Anders, M. Futscher, H. A. Staab, *ibid.* **1992**, *198*, 645; i) H. Heitele, F. Pöllinger, T. Häberle, M. E. Michel-Beyerle, H. A. Staab, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7402; j) P. Leighton, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, *24*; k) M. P. Irvine, R. J. Harrison, G. S. Beddard, P. Leighton, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Phys.* **1986**, *104*, 315; l) A. Osuka, K. Maruyama, S. Hirayama, *Tetrahedron*, **1989**, *45*, 4815.
- [3] a) Y. Aoyama, M. Asakawa, Y. Matsui, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6233; b) Y. Kuroda, M. Ito, T. Sera, H. Ogoshi, *ibid.* **1993**, *115*, 7003.
- [4] a) A. Harriman, Y. Kubo, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 388; b) J. L. Sessler, B. Wang, A. Harriman, *ibid.* **1993**, *115*, 10418; c) A. Berman, E. S. Izraeli, H. Levanon, B. Wang, J. L. Sessler, *ibid.* **1995**, *117*, 8252.
- [5] a) P. Tecilla, R. P. Dixon, G. Slobodkin, D. S. Alavi, D. H. Waldeck, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9408; b) C. Turró, C. K. Chang, G. E. Leroi, R. I. Cukier, D. G. Nocera, *ibid.* **1992**, *114*, 4013; c) J. A. Roberts, J. P. Kirby, D. G. Nocera, *ibid.* **1995**, *117*, 8051; d) P. J. F. deRege, S. A. Williams, M. J. Therien, *Science* **1995**, *269*, 1409; e) A. Osuka, H. Shiratori, R. Yoneshima, T. Okada, S. Taniguchi, N. Mataga, *Chem. Lett.* **1995**, *913*; f) T. Hayashi, T. Takimura, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11606.
- [6] a) T. Hayashi, T. Miyahara, N. Hashizume, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2049; b) T. Hayashi, T. Asai, H. Hokazono, H. Ogoshi, *ibid.* **1993**, *115*, 12210; c) T. Hayashi, T. Miyahara, Y. Aoyama, M. Kobayashi, H. Ogoshi, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 797; d) T. Hayashi, T. Miyahara, Y. Aoyama, M. Nonoguchi, H. Ogoshi, *Chem. Lett.* **1994**, 1749.
- [7] 1: Schmp.  $> 300^\circ \text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ,  $25^\circ \text{C}$ ):  $\delta$  = 8.70 (s, 8H), 8.26 (d,  $J$  = 9.2 Hz, 4H), 8.06 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 4H), 7.63 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 4H), 7.36 (dd,  $J$  = 6.7, 8.2 Hz, 4H), 7.07 (d,  $J$  = 7.0, 8.2 Hz, 4H), 6.93 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 4H), 4.97 (s, 4H); UV/Vis (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 430 ( $1.42 \times 10^5$ ), 550 nm ( $1.30 \times 10^4$ ); Fluoreszenz (Toluol):  $\lambda_{\text{em}}$  = 600, 645 nm; MS(FAB): ber. für  $\text{C}_{60}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$ :  $m/z$  = 940.2028, gef. 940.2027. – 2: Schmp.  $> 300^\circ \text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ \text{C}$ ):  $\delta$  = 8.74 (s, 8H), 8.23 (dd,  $J$  = 1.2, 7.0 Hz, 4H), 7.97 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 4H), 7.53 (dd,  $J$  = 6.9, 8.1 Hz, 4H), 7.07 (d,  $J$  = 7.0, 8.2 Hz, 4H), 6.50 (s, 4H); UV/Vis (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 428 ( $1.57 \times 10^5$ ), 550 nm ( $9.36 \times 10^3$ ); Fluoreszenz (Toluol):  $\lambda_{\text{em}}$  = 596, 644 nm; MS(FAB): ber. für  $\text{C}_{60}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$ :  $m/z$  = 940.2028, gef. 940.2039. – 4: Schmp.  $> 300^\circ \text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ \text{C}$ ):  $\delta$  = 8.51 (s, 8H), 8.26 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 4H), 8.00 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 4H), 7.69 (d,  $J$  = 9.2 Hz, 4H), 7.29 (ddd,  $J$  = 8.3, 6.6, 1.2 Hz, 4H), 6.98 (ddd,  $J$  = 8.6, 6.7, 1.2 Hz, 4H), 6.91 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 4H), 3.63 (s, 12H); UV-Vis (Toluol):  $\lambda_{\text{abs}}$  ( $\epsilon$ ) = 429 ( $3.12 \times 10^5$ ), 551 nm ( $1.59 \times 10^4$ ); Fluoreszenz (Toluol):  $\lambda_{\text{em}}$  = 599, 645 nm; MS(FAB): ber. für  $\text{C}_{64}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$ :  $m/z$  = 996.2654, gef. 996.2696.
- [8] Durch Kristallstrukturanalyse des Komplexes aus der freien Base **1** und **3** wurde der Fläche-auf-Fläche-Abstand zwischen Porphyrin und Chinon zu 3.3 Å bestimmt.
- [9] Die Halbwertszeiten wurden mit einem Hamamatsu-Picosecond-Lifetime-Measuring-System, Typ C4780, Hamamatsu Photonics, gemessen, das mit einem  $\text{N}_2$ -Laser-gepumpten Farbstoff-Laser, LN100C2, Laser Photonics Inc. ( $\lambda_{\text{ex}}$  = 550 nm), ausgestattet war.
- [10] Das Meßsystem aus Laser und Transientenabsorptionsspektrometer wurde bereits beschrieben [14]. Der Anregungslaser wurde mit 10 Hz betrieben, die Hauptwellenlänge lag bei 570 nm, und die Energie der Anregungspulse betrug 300–500 µJ. Die Änderung der Absorption war im untersuchten Energiebereich proportional zur Energie des Anregungspulses. Die Probe wurde durch peristaltisches Pumpen in eine Zelle mit 10 mm Lichtweg gebracht, in der sich Pump- und Probenpulse in einem Winkel von  $5^\circ$  überlagerten. Es wurden Magic-Angle-Polarisationsbedingungen gewählt. Kein Unterschied wurde in den Absorptionsspektren der Probe nach der Messung festgestellt. Die Ansprechzeit der Geräte wurde anhand der Anstiegszeit (10–90%) von Oxazin 750 in Ethanol zu  $(5 \pm 1) \text{ ps}$  bestimmt.
- [11] M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5043.

Eingegangen am 6. Mai 1996 [Z 8905]

- [12] J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, D. Dolphin, R. H. Felton, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3451.
- [13] Zum Beispiel wurden in 5,15-[3,6-Dimethoxy-*p*-benzoquinon-1,4-diylbis(4,1-butandiyl)-2,1-benzo]-2,3,7,8,12,13,17,18-octamethylporphyrin ET-Geschwindigkeitskonstanten zu  $k_{1,T} = 1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  und  $k_{1,R} = 3.9 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  durch Messung der Fluoreszenzhalbwertszeit in Toluol bestimmt [2i] (LT = Ladungstrennung, LR = Ladungsrekombination).
- [14] S. Kumazaki, M. Iwaki, I. Ikegami, H. Kandori, K. Yoshihara, S. Itoh, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11 220.



Schema 1. Synthese von 2–4.

## Strukturdynamische *ansa*-Metallocene von Niob und Tantal\*\*

Wolfgang A. Herrmann\*, Walter Baratta und Eberhardt Herdtweck

Professor Rudolf Taube zum 65. Geburtstag gewidmet

*ansa*-Metallocene des Zirkoniums begründen eine neue Ära der industriellen Polyolefinchemie<sup>[1]</sup>. Während die in den letzten zehn Jahren seit Erscheinen der Originalpublikation<sup>[2]</sup> hergestellten Zirconocenderivate Legion sind, so ist dieser Strukturtyp für die Nachbarelemente Niob und Tantal bis heute weitgehend<sup>[3]</sup> unbekannt. Ein Haupthindernis für die Verwendung von Verbindungen dieses Typs<sup>[4]</sup> als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation ist die unübersichtliche Redoxchemie, die aus der Kombination hochvalenter Metalle (Nb<sup>V</sup>, Ta<sup>V</sup>) mit  $\pi$ -ungesättigten organischen Liganden resultiert. Wir beschreiben hier Niobocen- und Tantalocenderivate mit henkelförmigen Biscyclopentadienylliganden und zeigen, daß diese mit starken Donorhilfsliganden stabil sind.

Durch doppelte Amineliminierung lassen sich aus Pentakis(dimethylamido)niob- und -tantal **1a** bzw. **1b** und 2,6-Diisopropylanilin die neuen Trisamidkomplexe **2a** bzw. **2b** vom Imidtyp<sup>[5]</sup> in 79% bzw. 86% Ausbeute herstellen (Schema 1). Die Röntgenstrukturanalyse von **2a**<sup>[6]</sup> zeigt eine pyramidale Anordnung von N-Atomen um das Nb-Zentrum (Abb. 1) mit drei nahezu planaren Amidogruppen. Die Nb–N-Abstände spiegeln die Bindungssituationen wider (Nb–N<sub>imid</sub> 179.4(2) pm; Nb–N<sub>amid</sub> 197.4(2)–202.3(2) pm).

Setzt man die Komplexe **2a,b** mit Cyclopentadien in Toluol um, so entstehen in mehr als 70% Ausbeute unter Dimethylamineliminierung die  $\eta^5$ -Cyclopentadienylkomplexe **3a,b** (Schema 1). Eine weitere Aminabspaltung ist selbst mit dem CH-aciden Liganden im Überschuß nicht erzwingbar<sup>[7]</sup>.

Mit 2,2-Bis(cyclopentadienyl)propan **6** gelingt hingegen in siedendem Toluol unter vollständigem Umsatz der Austausch von zwei Amidoliganden von **2a,b** gegen zweifach deprotonier-

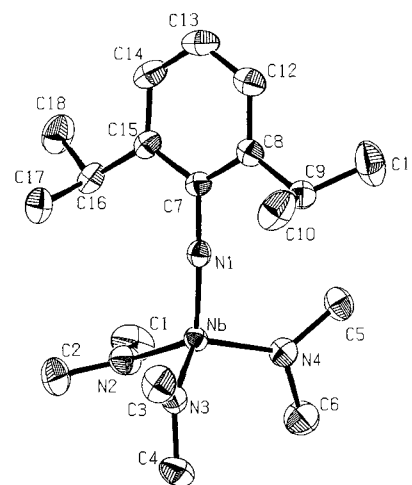


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **2a** im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Nb–N1 179.4(2), Nb–N2 202.3(2), Nb–N3 197.4(2), Nb–N4 197.9(2); N1–Nb–N2 116.6(1), N1–Nb–N3 108.1(1), Nb–N1–C7 167.4(2).

tes **6** (Schema 1): Die kristallin anfallenden Komplexe **4a**<sup>[8]</sup> und **4b** sind orangefarben bzw. gelb und thermisch ungewöhnlich stabil (Zers.  $\gg 200^\circ\text{C}$ ), aber sehr feuchtigkeitsempfindlich.

Nach einer Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> ist das Nb-Zentrum in **4a** pseudo-tetraedrisch umgeben, wobei strukturell die  $\eta^1:\eta^5$ -Koordination von **6** am auffälligsten ist (Abb. 2). Während die Koordinationen des Dimethylamido- und des Arylimidoliganden (nahezu lineare Nb–N2–C3-Anordnung,  $\angle 167.4(1)^\circ$ ) nicht ungewöhnlich sind, bildet der *ansa*-Ligand eine unsymmetrische Brücke, die mit beiden Bindungen vom Metallzentrum fast senkrecht auf der N1–Nb–N2-Ebene steht. Einer der beiden Cyclopentadienyllringe ist  $\pi$ -koordiniert (mittlerer Nb–C(15–19)-Abstand 246.3 pm), während ein C-Atom des anderen  $\eta^1$  an das Metallzentrum bindet (Nb–C27 229.1(2) pm). Die kristallographisch ebenfalls untersuchte Tantalverbindung **4b** weist dieselben Strukturcharakteristika wie **4a** auf.

Die C–C-Bindungslängen im  $\eta^1$ -gebundenen Cyclopentadienylligand sind – wie für ein 1,3-Dien-System zu erwarten – unterschiedlich: Kurz sind die C23–C24- und die C25–C26-Bindungen, lang dagegen die übrigen drei. Der planare Ring (C23–C27) steht in einem Winkel von  $111^\circ$  ( $\angle$  Centroid–C27–Nb) auf seiner (Einfach-)Bindung zum Metallzentrum.

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. W. Baratta, Dr. E. Herdtweck  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
Telefax: Int. + 89/289-13473

[\*\*] Chemie der Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 156. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch die Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Forschungsstipendium an W. B.) und die Bayerische Forschungsförderung (IPDS-Strukturanalytik) unterstützt. – 155. Mitteilung: W. A. Herrmann, J. D. G. Correia, G. R. J. Artus, R. W. Fischer, C. C. Romão, *J. Organomet. Chem.* **1996**, im Druck.