

Tabelle 1. Assoziationskonstanten K_{ass} [$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$] für die Komplexe aus *anti*- tMeBu_2 und den Picraten von α -Aminosäureethylestern sowie 1-Arylethylaminen (25°C , CHCl_3/THF (99/1)).

Picratsalz	(-) <i>anti</i> - tMeBu_2	(+) <i>anti</i> - tMeBu_2	K_{ass} (groß)/ K_{ass} (klein)
L-Alaninethylesterpicrat	4500	3200	1.4
L-Phenylalaninethylesterpicrat	1200	180	6.7
(<i>R</i>)-1-Phenylethylaminopicrat	2200	3000	1.4
(<i>R</i>)-1-Naphthylethylaminopicrat	2000	2400	1.2

A_{380} gegen [*anti*- tMeBu_2] auf, ergibt sich bei [*anti*- tMeBu_2]/[Picrat] = 1.0 ein Wendepunkt, was darauf schließen ließ, daß die Komplexe 1:1-Stöchiometrie aufweisen. Die Assoziationskonstanten der L-konfigurierten Gastmoleküle sind mit (−)-*anti*- tMeBu_2 immer größer als die mit (+)-*anti*- tMeBu_2 . Der größte Unterschied bezüglich der Bindung an die Antipoden von *anti*- tMeBu_2 wurde mit dem Picrat des L-Phenylalaninethylesters erhalten (74 % *de*).

Diese Ergebnisse belegen, daß sich das hier vorgeschlagene Konzept zur Konstruktion einer pseudo- C_2 -symmetrischen Verbindung aus einer C_3 -symmetrischen zur chiralen Erkennung von optisch aktiven R^*NH_3^+ -Ionen sehr wirkungsvoll ist. Wir glauben, daß sich die Fähigkeit von *anti*- RR'_2 zur asymmetrischen Erkennung noch verbessern läßt, indem hinsichtlich sterischen Anspruch und Polarität geeignetere Substituenten R und R' verwendet werden.

Eingegangen am 16. Juni,
veränderte Fassung am 16. Oktober 1995 [Z 8110]

Stichworte:

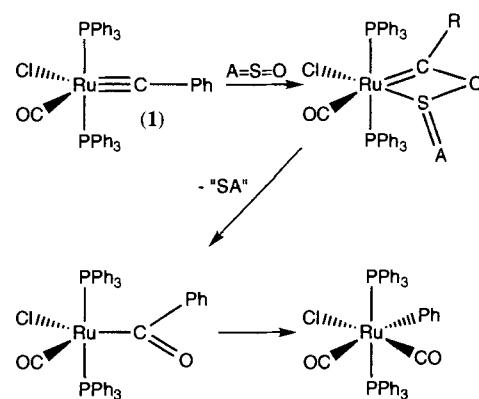
Asymmetrische Erkennung · Calixarene · Makrocyclen · Wirt-Gast-Chemie

- [1] a) T. Mizutani, T. Ema, T. Tomita, Y. Kuroda, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4240; b) E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *ibid.* **1991**, *113*, 7063; c) A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *ibid.* **1980**, *102*, 7932; d) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *ibid.* **1980**, *102*, 5974; e) T. J. van Bergen, R. M. Kellogg, *ibid.* **1977**, *99*, 3882.
- [2] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89, zit. Lit.; b) D. J. Cram, *ibid.* **1988**, *100*, 1041 bzw. **1988**, *27*, 1009, zit. Lit.
- [3] a) Y. Mukoyama, T. Tanno, *Org. Coat. Plast. Chem.* **1979**, *40*, 894; b) B. Dhawan, C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1536; c) P. Zerr, M. Mussrab, J. Vicens, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1879.
- [4] Genaugenommen ist IH_3 nicht C_3 -symmetrisch, da sich die Ausrichtungen der OH-Gruppen (oberhalb, unterhalb des Rings) und die Konformation der $\text{ArCH}_2\text{OCH}_2\text{Ar}$ -Gruppen ständig ändern. Doch wegen der beschriebenen Komplementarität zu C_3 -symmetrischen Ammonium-Ionen RNH_3^+ ist IH_3 als C_3 -symmetrisch anzusehen.
- [5] a) K. Araki, K. Inada, H. Otsuka, S. Shinkai, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 9465; b) K. Araki, N. Hashimoto, H. Otsuka, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5958.
- [6] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] Eine Definition von „oberhalb“ und „unterhalb“ findet sich in S. Kanamathareddy, C. D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6572.
- [8] Diese Struktur kann mit Kalottenmodellen nicht konstruiert werden, da die voluminöse Methoxygruppe nicht in den Hohlraum der Homooxacalix[3]-areneinheit paßt. Nach MM3(92)-Rechnungen sind die stabilsten Konformationen von tMeBu_2 kegelförmig (cone) oder partiell kegelförmig (partial cone), während die Struktur mit der MeO-Gruppe im Ring mindestens 1.5 kcal weniger stabil ist.
- [9] Die Assoziationskonstanten K_{ass} wurden mit der Benesi-Hildebrand-Methode ermittelt: H. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703.

Cycloadditionen von Rutheniumalkylidin-komplexen mit Carbonyl- oder Thiocarbonylverbindungen**

Robin B. Bedford, Anthony F. Hill*, Andrew J. P. White und David J. Williams

Die Cycloaddition von Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen ist der zentrale Schritt in der Alken- und Alkin-Metathese^[1]. Die Addition von Heteroallenen und Heteroalkenen an Alkylidinkomplexe hingegen wurde – trotz der vorhandenen Polarität der Mehrfachbindungen – weniger intensiv untersucht^[2]. Kürzlich diskutierte Mayr^[3] Reaktionen zwischen Alkylidinkomplexen von Metallen der 6. Nebengruppe und Kohlenstoffdisulfid. Für die untersuchten Umsetzungen typisch war die Bildung einer C-C-Bindung. Wir haben bislang die Cycloaddition von SO_2 und Iminoosulfuranen an Alkylidinkomplexe mit Metallen der 8. Nebengruppe^[4] untersucht und vorgeschlagen, daß sie über die Knüpfung von M-S- und C-O-Bindungen verläuft (Schema 1)^[5]. Wir



Schema 1. Addition von Schwefeldioxid und Iminooxo- λ^4 -sulfuranen an einen Rutheniumbenzylidinkomplex. A = O, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-Me}$.

beschreiben hier die Reaktion eines Rutheniumbenzylidinkomplexes mit CO_2 , MeNCS und CS_2 , in der die Orientierung während der Addition entgegengesetzt zu der ist, die bei Reaktionen von Alkylidinkomplexen von Metallen der 6. Nebengruppe mit diesen Heterocumulen beobachtet worden war.

Behandelt man eine Lösung von $[\text{Ru}(\equiv \text{CPh})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ^[6] mit Kohlenstoffdisulfid, so erhält man glatt einen carbonylfreien Komplex, dessen spektroskopische Daten (Tabelle 1) mit der Formel $[\text{Ru}(\eta^2\text{-SCPh})\text{Cl}(\text{CS})(\text{PPh}_3)_2]$ (2a) (Schema 2) vereinbar sind. Die entsprechende Carbonylverbindung 2b konnte auf dem in Schema 2 gezeigten Weg dargestellt werden. Die

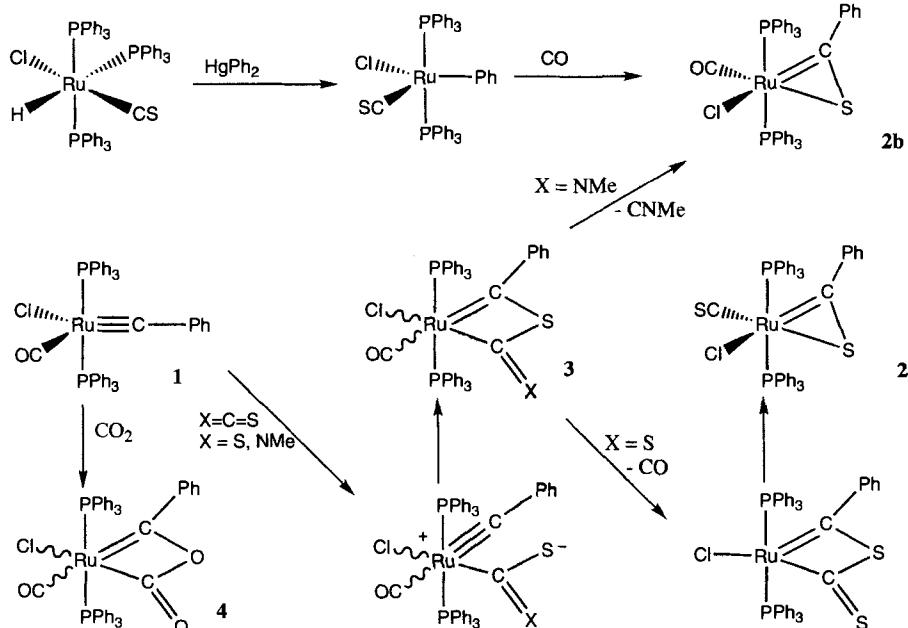
[*] Dr. B. Bedford, Dr. A. F. Hill
Department of Chemistry
Imperial College of Science, Technology and Medicine
South Kensington
GB-London SW7 2AY (Großbritannien)
Telefax: Int. +171/594-5804
E-mail: a.hill@ic.ac.uk
Dr. A. J. P. White, Dr. D. J. Williams
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry
Imperial College of Science, Technology and Medicine
South Kensington
GB-London SW7 2AY (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council und von der Royal Society gefördert.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **2a** und **2b** [a].

	(2a)	(2b)
IR (Nujol, cm^{-1})		
$\tilde{\nu}(\text{CA})$	1257 vs	1928 vs, 1906 vs [b]
Ruthenathiiren	1283 s, 1187 m, 978 w, 829 s	1287 s, 1187 m, 978 w, 820 s
NMR (CDCl_3 , 25 °C)		
$^{31}\text{P}-\{\text{H}\}$	27.7	30.0
$^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$		
δRuCS [J (PC)/Hz]	305.9 [t, 15.1]	208.9 [t, 15.1]
δRuSCPh [J (PC)/Hz]	310.6 [t, 8.9]	311.5 [t, 8.1]
FAB-MS (nba-Matrix)		
m/z (Intensität (%))		
[Zuordnung]	826(2) [$M]^+$ 791(5) [$M - \text{Cl}]^+$ 705(2) [$M - \text{SCPh}]^+$ 564(5) [$M - \text{L}]^+$ 529(11) [$M - \text{Cl} - \text{L}]^+$	810(1) [$M]^+$ 782(15) [$M - \text{CO}]^+$ 775(19) [$M - \text{Cl}]^+$ 520(8) [$M - \text{CO} - \text{L}]^+$ 485(4) [$M - \text{CO} - \text{Cl} - \text{L}]^+$

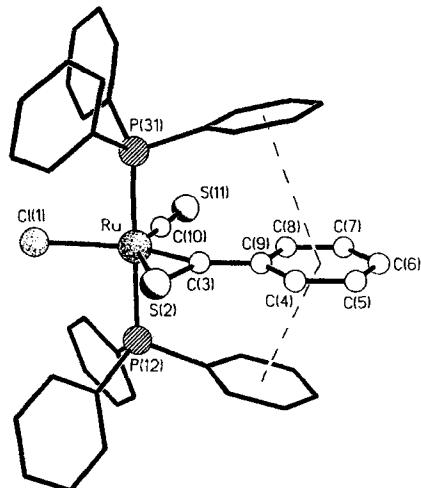
[a] L = PPh_3 ; nba = Nitrobenzylalkohol. [b] Aufspaltung im festen Zustand: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ in CH_2Cl_2 : 1920 cm^{-1} .



Schema 2. Darstellung der Ruthenium(II)-thiobenzoylkomplexe.

spektroskopischen Daten der beiden Verbindungen gleichen sich bis auf die, die auf den Thiocarbonyl- und den Carbonylliganden zurückzuführen sind. Der Weg zu **2b** wurde bereits für die Synthese der Komplexe $[\text{Os}(\eta^2-\text{SCC}_6\text{H}_4-4\text{-Me})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Ru}(\eta^2-\text{SCSiMe}_2\text{OEt})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ^[17] genutzt.

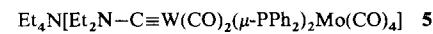
Eine Röntgenstrukturanalyse^[18] bestätigte die Bildung von **2a**. Die Struktur konnte zwar eindeutig bestimmt werden (Abb. 1), Bindungslängen und -winkel können jedoch deshalb nicht genau angegeben werden, weil der Thiocarbonyl- und der Thiobenzoylligand um eine bezüglich der Ru-Cl(1)-Bindung nahezu colinear verlaufende Achse fehlgeordnet sind (Besetzung 35:65), so daß die Ru-S(2)-Einheit nahezu vollständig mit der Ru-C(10)-S(11)-Einheit überlappt. Betrachtet man die Thiobenzoylgruppe als einen einzigen Liganden, so ist das Rutheniumzentrum trigonal-bipyramidal koordiniert. Der S(2)-Ru-Cl(1)- und der C(10)-Ru-Cl(1)-Winkel sind merklich verkleinert (ca. 109.0(2) bzw. 104.4(9)°); der P(31)-Ru-P(12)-Winkel beträgt 177.6(1)°. Interessanterweise liegen die Kohlenstoffatome des

Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall; zu sehen ist die π - π -Stapelung der Phenylringe der Phosphan- und des Thiobenzoylliganden.

Phenylrings des Thiobenzoylliganden in der Ebene, die aus den Atomen Cl(1), S(2), C(3) und C(10) gebildet wird. Diese Orientierung ist auf die Konjugation zwischen dem aromatischen Ring und der C-S-Gruppe des Thiobenzoylliganden zurückzuführen, und so wird die Donorwirkung des Liganden erhöht. Die Orientierung wird weiterhin dadurch stabilisiert, daß jeweils ein Phenylring der beiden Phosphanliganden durch eine parallele Anordnung in π - π -Wechselwirkung mit dem Phenylring des Thiobenzoylliganden tritt (Abb. 1). Die Abstände zwischen den Ringzentren betragen ca. 3.60 und 3.72 Å. Diese Art der Ringstapelung ist auch in der Struktur vorhanden, in der der Thiocarbonyl- und der Thiobenzoylligand ihre Position gewechselt haben.

Wir favorisieren folgenden Mechanismus für die Bildung von **2a**: Das C-Atom von Kohlenstoffdisulfid greift electrophil am Ruthenium-Zentrum an. Dann schließt sich der Ring zum metallacyclischen Ruthenium(II)-carbenkomplex **3** und CO wird abgespalten. Die Bildung der Thiocarbonyl- und Thiobenzoylliganden des Produktes ist vermutlich auf die Spaltung einer C-S-Bindung zurückzuführen^[19]. Weil **2a** so leicht gebildet wird, fragt man sich, wie Cycloadditionsreaktionen mit anderen Heterocumulen verlaufen. Die Reaktion von **1** mit $\text{MeN}=\text{C}=\text{S}$ führt zu niedrigen Ausbeuten von **2b**, während mit **1** und Kohlendioxid das stabile Oxaruthenacylobuton **4** entsteht, das in zweierlei Hinsicht erwähnenswert ist: Es unterstützt erstens die Annahme, daß die analog gebaute Schwefelverbindung **3** als Intermediat bei der Synthese von **2a** auftritt. Die Orientierung von CO_2 bei der Cycloaddition ist entgegengesetzt zu der, die bei der Carboxylierung von **5** unter Bildung von **6** auftritt^[2d]. Wir nehmen daher an, daß in den Reaktionen mit niedrigvalenten (formal d⁸-Konfiguration) Alkaliklidinkomplexen der Metalle der 8. Nebengruppe eher das Me-

plex **3** und CO wird abgespalten. Die Bildung der Thiocarbonyl- und Thiobenzoylliganden des Produktes ist vermutlich auf die Spaltung einer C-S-Bindung zurückzuführen^[19]. Weil **2a** so leicht gebildet wird, fragt man sich, wie Cycloadditionsreaktionen mit anderen Heterocumulen verlaufen. Die Reaktion von **1** mit $\text{MeN}=\text{C}=\text{S}$ führt zu niedrigen Ausbeuten von **2b**, während mit **1** und Kohlendioxid das stabile Oxaruthenacylobuton **4** entsteht, das in zweierlei Hinsicht erwähnenswert ist: Es unterstützt erstens die Annahme, daß die analog gebaute Schwefelverbindung **3** als Intermediat bei der Synthese von **2a** auftritt. Die Orientierung von CO_2 bei der Cycloaddition ist entgegengesetzt zu der, die bei der Carboxylierung von **5** unter Bildung von **6** auftritt^[2d]. Wir nehmen daher an, daß in den Reaktionen mit niedrigvalenten (formal d⁸-Konfiguration) Alkaliklidinkomplexen der Metalle der 8. Nebengruppe eher das Me-



tallzentrum als das Alkylidinkohlenstoffatom durch Electrophile angegriffen wird. Tatsächlich könnten alle Berichte über electrophile Angriffe an derartigen Komplexen^[4, 6] in diesem Sinne neu interpretiert werden, auch wenn das Electrophil schließlich an das Alkylidinkohlenstoffatom gebunden ist.

Die Addition von Mehrfachbindungen an Alkylidinkomplexe der Metalle der 5., 6. und 7. Nebengruppe wurde bislang ausgiebig untersucht. Da sich das Reaktivitätsprofil der Alkylidinkomplexe der späten Übergangsmetalle jedoch – wie hier illustriert – von dem der frühen Übergangsmetalle unterscheidet, verdient es weitere Untersuchungen.

Experimentelles

2a: Eine Lösung von 0.100 g (1.30 mmol) 1 in 10 mL Dichlormethan wurde mit einem Überschuß (0.5 mL) Kohlenstoffdisulfid versetzt, 2 h gerührt und dann von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wurde bei 25 °C chromatographiert (Kieselgel, Dichlormethan). Man erhält 0.061 g (61%) **2a**.

2b: Eine Lösung von 0.50 g (0.50 mmol) [RuHCl(CS)(PPh₃)₃] [10] und 0.20 g (0.56 mmol) [HgPh₂] in 45 mL Toluol wurde 30 min bis auf Rückfluß erhitzt, anschließend gekühlt und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wird mit Ethanol versetzt und bei reduziertem Druck aufkonzentriert. Man erhält 0.31 g (80%) [Ru(Ph)Cl(CS)(PPh₃)₂]. In eine Lösung von 0.20 g (0.27 mmol) [Ru(Ph)Cl(CS)(PPh₃)₂] in 20 mL Dichlormethan wird 5 min Kohlenmonoxid eingeleitet. Dann werden flüchtige Bestandteile entfernt und der Rückstand bei 25 °C chromatographiert (Kieselgel, Dichlormethan). Man erhält 0.14 g (67%) **2b**.

Eingegangen am 17. August 1995 [Z 8319]

Stichworte: Cycloadditionen · Metathese · Rutheniumverbindungen · Schwefelverbindungen

- [1] K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, New York, 1986.
- [2] Cycloadditionen von Heteroallenen und Heteroalkenen mit Alkylidinkomplexen von Metallen der 6. Nebengruppe wurden durchgeführt mit a) Carbodiimiden, Isocyanaten und Isothiocyanaten, b) Aziden, c) Phosphorkaliken und d) CO₂: a) R. Goller, U. Schubert, K. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 229; K. Weiss, R. Goller, M. Denzner, G. Loßel, J. Kodel, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1992**, *392*, 55; K. Weiss, U. Schubert, R. R. Schrock, *Organometallics* **1986**, *5*, 397; b) C. M. Stegmair, W. Ullrich, W. Schutt, P. Kiprof, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1571; C. M. Stegmair, W. Schutt, W. Ullrich, P. Kiprof, J. Ostermeier, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 251; W. Schutt, E. Herdtweck, F. R. Kreißl, *ibid.* **1993**, *456*, C15; J. Ostermeier, C. Ogric, W. Hiller, F. R. Kreißl, *ibid.* **1994**, *472*, C8; c) A. F. Hill, J. A. K. Howard, T. P. Spaniol, F. G. A. Stone, J. Szameitat, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 210; d) E. O. Fischer, A. C. Fillipou, H. G. Alt, U. Thewalt, *ibid.* **1985**, *97*, 215; bzw. **1985**, *24*, 203.
- [3] A. Mayr, T. Y. Lee, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1726; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10 300.
- [4] Neuere Übersichten zur Chemie der Alkylidin- und Thiocarbonylkomplexe der Metalle der 8. Nebengruppe siehe: A. F. Hill in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 7 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1995.
- [5] A. F. Hill, *J. Mol. Cat.* **1991**, *65*, 85.
- [6] W. R. Roper, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1993**, *392*, 155; W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 167; M. A. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 121.
- [7] G. R. Clark, T. J. Collins, K. Marsden, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, C23; G. R. Clark, T. J. Collins, K. Marsden, W. R. Roper, *ibid.* **1983**, *259*, 215; C. E. F. Rickard, W. R. Roper, D. A. Salter, L. J. Wright, *Organometallics* **1992**, *11*, 3931.
- [8] Strukturdaten für **2a** · 2CH₂Cl₂: monoklin, Raumgruppe *P2*₁, *a* = 11.811(2), *b* = 16.481(4), *c* = 12.519(2) Å, β = 101.16(1) $^\circ$, *V* = 2391(1) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.384 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_\text{K})$ = 7.92 cm⁻¹. 4311 unabhängige Reflexe, davon 3243 mit $|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$, 2θ ≤ 50°. Siemens-P4/PC-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung (Graphitmonochromator, ω -Scans). Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst. Alle Positionen der Nichtwasserstoffatome des Komplexes und die der Chloratome der Lösungsmittelmoleküle wurden auf der höher besetzten Lage mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert. Man erhält *R*₁ = 0.066 und *wR*₂ = 0.159. Die Berechnungen wurden mit dem SHELLXTL(PC)-5.0-Programm ausgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] Die kristallographisch bestimmte Geometrie am Ruthenium in **2a** zeigt das thermodynamische Produkt, in dem der dative ($\sigma + \pi$) Schwefel des Thions *trans* zu dem ausgesprochen π -aciden Thiocarbonylganden koordiniert ist, obwohl auch ein Isomer mit *cis*-Koordination vermutlich als Intermediat auftritt.
- [10] P. J. Brothers, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, 73.

[N(CH₃)₄][Mn(N₃)₃]: mit Azidoliganden zu einer verzerrten Perowskit-Struktur**

Franz A. Mautner, Roberto Cortés, Luis Lezama und Teófilo Rojo*

In den letzten Jahren wurde gezeigt, daß das Azid-Ion auf vielfältige Weise als Brückenligand zwischen Übergangsmetallzentren fungieren kann. Unter Ausnutzung seiner beiden Verbrückungsarten, „end-on“ (EO) und „end-to-end“ (EE), wurden mit dem Azidoliganden zweikernige^[1–3], vierkernige^[4], eindimensional (1-D)^[2b, 5] und zweidimensional (2-D) verbrückte polymere Komplexe^[6] hergestellt. EE-Verbrückung führt zu antiferromagnetischer Wechselwirkung^[5a–c], EO-Verbrückung^[1, 3] zu ferromagnetischer Kopplung, auch beim Mangan(II)-Ion mit $S = 5/2$ ^[7]. Alternierend ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen treten in einer 1-D-Verbindung auf, die beide Arten von Brückenliganden enthält^[5d].

Dreidimensional (3-D) vernetzte Verbindungen sind auf dem Gebiet der molekularen Magnete in zweifacher Hinsicht von Interesse: Sie helfen einerseits bei der Aufklärung von Zusammenhängen zwischen Magnetismus und Struktur, und andererseits sind 3-D-Antiferro- oder Ferromagnete für technische Anwendungen attraktiv. Es sind nur wenige molekulare Magnete auf der Basis von 3-D-Systemen bekannt. Mit den vielseitigen Koordinationsmöglichkeiten der Azidoliganden sollten sich derartige Systeme maßschneidern lassen.

Wir entwickelten eine Synthesemethode, bei der die sechs freien Koordinationsstellen um das Metall-Ion herum mit Azidoliganden besetzt werden können. Um die gewünschte Konformation eines 3-D-Systems zu erhalten, wurde als positives Gegen-Ion geeigneter Größe das Tetramethylammonium-Ion gewählt. Mit dieser Methode erhielten wir eine 3-D-Mn^{II}-Verbindung der Formel [N(CH₃)₄][Mn(N₃)₃]. Soweit uns bekannt ist, ist dies das erste dreidimensional vernetzte Azid.

Die Kristallstruktur (Abb. 1)^[8] der Raumtemperaturphase kann als eine verzerrte Perowskit-Struktur beschrieben werden; das Mn^{II}-Ion ist um etwa 0.25 Å in Richtung der *b*-Achse vom Ursprung der Elementarzelle weg verschoben. Die Azid-Ionen fungieren als EE-Brückenliganden zwischen den Metallzentren und bauen so das dreidimensionale Netzwerk auf. Jedes Mangan-Ion hat eine nur wenig verzerrte oktaedrische Koordinationssphäre. Die [N(CH₃)₄]⁺-Ionen befinden sich in den Hohlräumen des Mangan(II)-Azid-Untergitters (Abb. 1). Die EE-Azidliganden verbrücken die Metallzentren asymmetrisch: Die Winkel Mn-N-N und N-N-Mn' betragen ca. 165 bzw. 135°, die Mn · · · Mn-Abstände ca. 6.4 Å. Die Verbindung durchläuft eine reversible Phasenumwandlung bei ca. 303 K. Die Elementarzelle der pseudokubischen Hochtemperatur(HT)-Phase ist bei

[*] Prof. T. Rojo, Dr. L. Lezama
Departamento de Química Inorgánica
Universidad del País Vasco
Aptdo. 644, E-48080 Bilbao (Spanien)
Telefax: Int. +/4-4648500
E-mail: QIPROAPT@lg.ehu.es

Dr. R. Cortés
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Farmacia (U.P.V.)
Aptdo. 450, E-01080 Vitoria-Gasteiz (Spanien)

Dr. F. A. Mautner
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Technische Universität Graz
A-8010 Graz (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde gefördert von der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica (D.G.I.C.Y.T.) (Projekt PB90-0549) und der Universidad des Baskenlandes (UPV 130.310-EB017/92). F. A. M. dankt Prof. C. Kratky für die Benützung experimenteller Einrichtungen.