

$R_w = 0.191$ für 4287 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Experimentelles: Ein farblos Kristall, der aus einer Benzol/ Et_2O -Lösung erhalten worden war, wurde auf einen Glasfaden geklebt und auf das Diffraktometer montiert. Systematische Auslöschungen waren bei den $h0l$ -Reflexen mit $l \neq 2n$ vorhanden. Die Gitterparameter wurde aus einer Kleinst-Quadrat-Anpassung von 25 präzise zentrierten Reflexen erhalten ($19.4^\circ < 2\theta < 22.7^\circ$). Drei intensitätsstarke Reflexe ($-1\ 2\ 1$, $3\ 1\ -3$, $-3\ 1\ 0$) wurden zur Stabilitätsprüfung alle 150 Reflexe gemessen. Die Intensitäten dieser Reflexe wurden während der Datensammlung (113 h) nicht schwächer. Es wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie eine Korrektur für Sekundärauslöschungen verwendet. Die Atome wurden mit Direkten Methoden (SHELX86) lokalisiert. Es sind zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vorhanden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome von CH-Einheiten am Carborangerüst konnten lokalisiert und in den Strukturfaktorrechnungen verwendet werden, aber ihre Parameter wurden nicht verfeinert. Wasserstoffatome von Methyl- und Methylengruppen wurden auf berechneten Lagen platziert. Die Lagen von an Sauerstoffatome gebundenen H-Atomen wurden verfeinert und diesen dann isotrope Temperaturfaktoren zugeordnet, die ungefähr auf dem Wert des an sie gebundenen O-Atoms basierten. b) Kristallstrukturanalyse von **6**: $\text{C}_{26}\text{H}_{66}\text{B}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, $M_r = 687.05$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 31.949(17)$, $b = 9.012(5)$, $c = 15.472(9)$ Å, $\beta = 113.69(2)^\circ$, $V = 4079(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.12$ g cm⁻³, $T = 298$ K, $\mu = 4.68$ cm⁻¹. $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418$ Å), $2\theta_{\text{max.}} = 115^\circ$. $R = 0.069$ und $R_w = 0.149$ für 1428 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Experimentelles: Ein farblos, aus einer Et_2O /Pentan-Lösung erhaltener Kristall wurde auf einen Glasfaden geklebt und auf einem Syntex-P1-Diffraktometer montiert. Systematische Auslöschungen waren für hkl -Reflexe mit $h + k \neq 2n$ sowie für $h0l$ -Reflexe mit $l \neq 2n$ vorhanden. Die Gitterparameter wurden aus Kleinst-Quadrat-Anpassungen von 29 präzise zentrierten Reflexen ($15.7^\circ < 2\theta < 39.7^\circ$) bestimmt. Drei intensitätsstarke Reflexe ($2\ 0\ 4$, $9\ 1\ 0$, $1\ -3\ 2$) wurden zur Überprüfung der Stabilität des Kristalls alle 97 Reflexe gemessen. Die Intensität dieser Reflexe nahm während der Messung (54.9 h) nicht ab. Es wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie Korrekturen zur Sekundärauslöschung verwendet. Es wurden dieselben Programme verwendet wie bei der Strukturlösung von **5**. Die Atome wurden mit Direkten Methoden lokalisiert (SHELX86). Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Alle Boratome wurde isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome von CH-Einheiten des Carborans sowie das der OH-Gruppe konnten lokalisiert und in der Strukturfaktorrechnung berücksichtigt werden, ihre Parameter wurden aber nicht verfeinert. Die Wasserstoffatome von Methyl- und Methylengruppen wurden auf berechneten Lagen platziert. Wasserstoffatomen wurden isotrope Temperaturfaktoren zugeordnet, die auf den Werten der an sie gebundenen Atome basierten. Max./min. Restelektronendichte in der endgültigen Differenz-Elektronendichtekarte $0.21/-0.25$ e Å⁻³. Die Streufaktoren der Wasserstoffatome bei den Strukturlösungen von **5** und **6** wurden einer Arbeit von Stewart et al.^[18] entnommen, die der anderen Atome aus Lit. [19] In dieser Arbeit wurden teilweise modifizierte Versionen folgender Programme verwendet: CARESS (Broach, Coppens, Becker und Blessing; Peakprofilanalyse, Lorentz- und Polarisationskorrektur), ORFLS (Busing, Martin und Levy, Strukturfaktorberechnung und Volle-Matrix-kleinst-Quadrate-Verfeinerung), SHELXL (Sheldrick, Kristallstrukturverfeinerung), SHELX86 (Sheldrick, Kristallstrukturlösung), ORTEP (Johnson). c) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101178“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[12] a) K. Burak, Z. Ciunik, T. Glowiak, *J. Chem. Cryst.* **1994**, *24*, 503–506; b) P. D. Robinson, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 1728–1732.

[13] a) M. L. Greer, H. Sarker, M. E. Mendicino, S. C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10460–10467; b) R. Glaser, R. K. Murmann, C. L. Barnes, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1047–1058, zit. Lit.

- [14] V. V. Grushin, V. I. Bregadze, V. N. Kalinin, *J. Organomet. Chem. Libr.* **1988**, *20*, 1–68, zit. Lit.
 [15] H. Nakamura, M. Sekido, Y. Yamamoto, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 2825–2830.
 [16] a) P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Academic Press, New York, **1967**, S. 139–157; b) M. Freifelder, *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis, Procedures and Commentary*, Wiley, New York, **1978**, S. 53–64.
 [17] Zufällige Überlappung der Signale, abgeschätzt durch eine HMQC-NMR-Untersuchung von **5** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$.
 [18] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175–3183.
 [19] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *The International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch, Birmingham, **1974**.

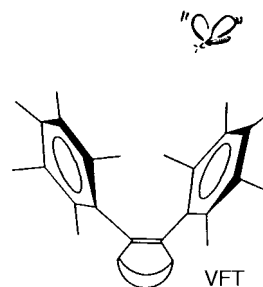
Eine effiziente „Venusfliegenfalle“ für die reversible Bindung von Stickstoffmonoxid**

Rajendra Rathore, Sergey V. Lindeman und Jay K. Kochi*

Die intermolekulare nichtkovalente Bindung von Gastmolekülen durch synthetische makromolekulare Wirte ist seit der ersten Entdeckung von Kronenethern durch Pedersen^[1] ein rasch anwachsendes Forschungsgebiet.^[2] Die einzigartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser neuartigen Wirt-Gast-Strukturen sind der Schlüssel für zukünftige Entwicklungen von nanomolekularen Bauteilen, Chemosensoren usw.^[3] Wir beschreiben hier die Synthese eines neuartigen *cis*-Stilbenliganden, der ein neutrales zweiatomiges Molekül wie Stickstoffmonoxid (NO), das von erheblichem biologischem Interesse ist,^[4] fest bindet.

Der Kohlenwasserstoffligand 1,2-Bis(pentamethylphenyl)bicyclo[2.2.2]octen VFT (Venus flytrap, „Venusfliegenfalle“)^[5] hat eine einzigartige Molekülstruktur, bei der zwei Pentamethylphenylgruppen durch das starre Bicyclooctengerüst in eine Stellung gezwungen werden, in der sie cofacial eng nebeneinanderliegen,^[6] was auch durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde.

Bei der Aktivierung des VFT durch Oxidation in Dichlormethan entsteht leicht das stabile Radikalkation $\text{VFT}^{+\cdot}$,^[7] das mit gasförmigem Stickstoffmonoxid sofort eine tiefblaue Lösung ergibt. Eine quantitative IR-spektroskopische Analyse der blauen Lösung zeigt, daß das Stickstoffmonoxid vollständig aufgenommen wird, da eine charakteristische Absorption bei 1885 cm^{-1} , entsprechend einer einzigen N-O-Streckschwingung, beobachtet wird.^[8] Wegen der hohen



[*] Professor J. K. Kochi, R. Rathore, S. V. Lindeman
 Department of Chemistry
 University of Houston
 Houston, TX 77204-5641 (USA)
 E-mail: cjulian@pop.uh.edu

[**] Wir danken der National Science Foundation und der Robert A. Welch Foundation für die finanzielle Unterstützung.

Stabilität des blauen $[\text{VFT} \cdot \text{NO}]^+$ lassen sich aus Dichlormethan/Toluol bei -23°C leicht Einkristalle erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt, daß je Molekül ein Molekül Stickstoffmonoxid enthalten ist, das zwischen zwei cofacialen Arenringen eingeschlossen ist. Das zweiatomige Stickstoffmonoxid paßt gut in den Hohlraum der Venusfliegenfalle; es liegt dort parallel zu einem der Arenringe, wie die raumfüllende Darstellung in Abbildung 1 zeigt.

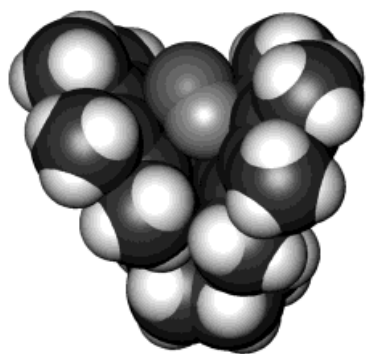


Abb. 1. Kalottenmodell des Einschlusses von NO in der VFT-„Klammer“.

Die N-O-Bindungslänge von 1.12 \AA in $[\text{VFT} \cdot \text{NO}]^+$ ist mit einem nichtkovalent gebundenen Stickstoffmonoxid im Einklang.^[9] Dafür spricht insbesondere auch der Abstand des Stickstoffatoms von den Arenkohlenstoffatomen (Mittelwert 2.5 \AA), der wesentlich größer als die Länge einer kovalenten N-C-Bindung ist.^[10] Außerdem befindet sich der größte Teil der positiven Ladung an den Aren- und Olefinkohlenstoffatomen. Dies wird durch die mittlere C-C-Bindungslänge in den Arenringen von 1.42 \AA belegt, die gegenüber dem neutralen Stilbenliganden signifikant verlängert ist.^[11] VFT wirkt also als molekulare Pinzette für neutrales NO. Dies ist auch an den Arenringen leicht zu erkennen, da diese durch die Einkapselung des NO-Moleküls erheblich verbogen sind. Abbildung 2 zeigt die entsprechende Verzerrung dieser Ringe.^[12]

Die feste Bindung des Stickstoffmonoxids in $[\text{VFT} \cdot \text{NO}]^+$ erkennt man auch am sehr hohen Wert der Bindungskonstante K ($> 3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$). Dieser Wert wurde elektrochemisch bestimmt^[13] und ist für einen Stickstoffmonoxideinschluß

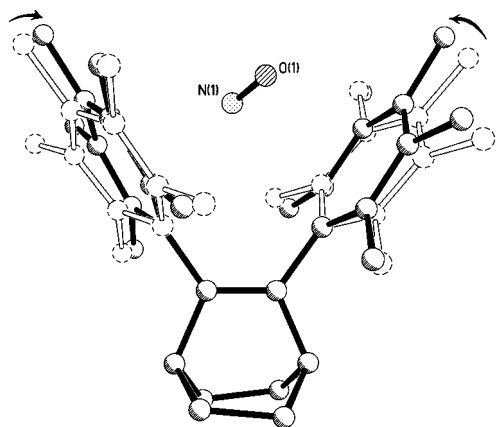
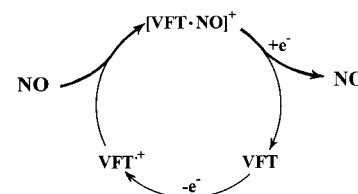


Abb. 2. Überinandergelagerte Molekülstrukturen des neutralen Liganden VFT (gestrichelte Linie) und von $[\text{VFT} \cdot \text{NO}]^+$ (durchgezogene Linie). Die Wasserstoffatome sind weggelassen.^[12]

beispiellos hoch. Ein weiterer Beleg für die außerordentliche Stabilität ist, daß auch durch längeres Pumpen im Vakuum kein NO abgezogen werden kann.

Dasselbe blaue $[\text{VFT} \cdot \text{NO}]^+$ entsteht auch aus dem neutralen VFT-Liganden und Nitrosyl-Kationen (NO^+) in Dichlormethan bei 25°C .^[14] Die Tatsache, daß es möglich ist, $[\text{VFT} \cdot \text{NO}]^+$ entweder aus VFT^{++} und gasförmigem NO oder aus dem neutralen Kohlenwasserstoff VFT und NO^+ herzustellen, legt die Konstruktion einer redoxgesteuerten molekularen Pumpe für Stickstoffmonoxid nahe. Die elektrochemische Reduktion (Ein-Elektronen-Reduktion)^[13] des blauen $[\text{VFT} \cdot \text{NO}]^+$ liefert rasch das neutrale VFT und Stickstoffmonoxid.^[15] Schema 1 zeigt den Katalyse-Cyclus für die reversible Aufnahme von NO, der sich beliebig oft wiederholen läßt.^[16]



Schema 1. Reversible Bindung von NO durch den Liganden VFT.

Wir haben somit erfolgreich die redoxgesteuerte und außergewöhnlich effektive Bindung von neutralem zweiatomigem NO durch den Stilbenliganden VFT nachgewiesen. Die Natur der ungewöhnlich starken intermolekularen Bindung in $[\text{VFT} \cdot \text{NO}]^+$ wird zur Zeit untersucht.

Experimentelles

2,3-Bis(pentamethylphenyl)bicyclo[2.2.2]oct-2-en VFT wurde nach dem früher beschriebenen allgemeinen Verfahren^[17] durch Reaktion von Pentamethylphenylmagnesiumbromid mit 2,3-Dibrombicyclo[2.2.2]oct-2-en in Gegenwart eines Palladiumkatalysators synthetisiert. Ausbeute: 94 %; Schmp.: $239-240^\circ\text{C}$ (EtOH); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.77$ (br. d, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 4H), 1.91 (br. d, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 4H), 2.14 (s, 12H), 2.18 (s, 6H), 2.19 (s, 12H), 2.63 (br. s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.63$, 16.81 , 19.83 , 27.28 , 37.79 , 131.96 , 132.08 , 132.54 , 139.45 , 142.71 ; GC-MS: $m/z = 400$ (M^+), ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{40}$: 400; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{40}$: C 89.94, H 10.06; gef.: C 89.77, H 10.01.

Kristallstrukturanalyse von $[\text{VFT} \cdot \text{NO}]^+$: ($\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{NO}$) SbCl_6 . Ein geeigneter Kristall ($0.2 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}$) wurde durch langsame Diffusion von Toluol in eine Lösung des blauen $[\text{VFT} \cdot \text{NO}]^+$ in Dichlormethan bei -23°C erhalten. $M_r = 765.08$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.260(2)$, $b = 20.084(2)$, $c = 15.322(3) \text{ \AA}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.549 \text{ g cm}^{-3}$, $V = 3280.9(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Die Datensammlung erfolgte mit einem SMART-Diffraktometer von Siemens und einem CCD-Detektor mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bei -150°C . Die Gesamtzahl der gemessenen Reflexe betrug 40937; davon waren 14952 Reflexe symmetrisch unabhängig. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst und nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren mit voller Matrix verfeinert. Die Gütefaktoren betrugen $R_1 = 0.0496$ und $wR_2 = 0.0838$ für 14952 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$.

Die Kristallstruktur des Dichlormethan-Monosolvats $[\text{VFT} \cdot \text{NO}^+]\text{SbCl}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurde ebenfalls bestimmt, die Daten können beim CCDC in Großbritannien angefordert werden (siehe unten).

Kristallstrukturanalyse von 1,2-Bis(pentamethylphenyl)bicyclo[2.2.2]oct-2-en: $\text{C}_{30}\text{H}_{40}$. Eine Fraktion gut ausgebildeter Kristalle wurde nach 3 d bei -23°C aus einem Ethanol/Dichlormethan-Gemisch erhalten, wovon ein farbloser Kristall mit den Abmessungen ($0.3 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}$) verwendet wurde. $M_r = 400.62$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.6608(7)$, $b = 13.2230(10)$, $c = 20.401(2) \text{ \AA}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.139 \text{ g cm}^{-3}$, $V = 2335.6(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Die Datensammlung wurde wie oben beschrieben durchgeführt; die Gesamtzahl der Reflexe betrug 8416; davon waren 3237 Reflexe symmetrisch unabhängig. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst und nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren mit voller Matrix verfeinert. Die Gütefaktoren betrugen $R_1 = 0.073$ und $wR_2 = 0.126$ für 3073 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101552, -101553 und -101554“ 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 (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 30. Dezember 1997 [Z11306]

Stichwörter: Molekulare Pinzette • Nichtkovalente Wechselwirkungen • Stickstoffoxide • Wirt-Gast-Chemie

- [1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2495 und 7017.
- [2] a) D. J. Cram, *Nature* **1992**, 356, 29; b) *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1009, zit. Lit.; c) J.-M. Lehn, *ibid.* **1988**, 100, 91 bzw. **1988**, 27, 90, zit. Lit.; d) C. A. Hunter, *ibid.* **1995**, 107, 1687 bzw. **1995**, 34, 1679; e) R. S. Meissner, J. Rebek, Jr., J. de Mendoza, *Science* **1995**, 270, 1485; f) R. M. Grotzfeld, N. Branda, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1996**, 271, 487, zit. Lit.
- [3] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154, zit. Lit.
- [4] a) E. Culotta, D. E. Koshland, Jr., *Science* **1992**, 258, 1862; b) P. L. Feldman, O. W. Griffith, D. J. Stuehr, *Chem. Eng. News* **1993**, 71(52), 26.
- [5] Der Begriff „Venusfliegenfalle“ wurde auch für ein Calix[4]aren-Wirtmolekül für Ethylacetat (J. R. Atwood, G. W. Orr, G. G. Bott, K. D. Robinson, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1093) sowie für die auf Porphyrin basierende Falle für Pyridin (M. Mazzanti, J.-C. Marchon, M. Shang, W. R. Scheidt, S. Jia, J. A. Shelnut, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12400) verwendet.
- [6] Siehe auch: J. E. Gano, G. Subramanian, R. Birnbaum, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4760. Man beachte zudem, daß die Doppelbindung in VFT vollständig zwischen dem Bicycloocten-Gerüst und den vicinalen Arylgruppen (die vier *ortho*-Methylgruppen enthalten) eingeschlossen ist; dadurch ist sie gegenüber vielen Elektrophilen völlig inert.
- [7] Die Oxidation von VFT zu dem grünen Radikalkation ($\lambda_{\max} = 342, 424, 740, >1100$ nm) kann elektrochemisch bei $E_{\text{ox}}^0 = 1.27$ V gegenüber der Standard-Kalomel-Elektrode (SCE) sowie chemisch entweder mit dem stabilen Radikalkation von 9,10-Dimethoxy-1,4:5,8-diethano-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracen (R. Rathore, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4399) oder mit einem Gemisch von Chloranil und Methansulfonsäure in Dichlormethan (R. Rathore, J. K. Kochi, *Acta. Chem. Scand.* **1998**, 52, 114) durchgeführt werden.
- [8] Man beachte, daß freies NO bei $\nu_{\text{NO}} = 1875$ cm⁻¹ absorbiert. Siehe: a) W. G. Fateley, H. A. Bent, B. Crawford, Jr., *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 204; b) J. Laane, J. R. Ohlsen, *Prog. Inorg. Chem.* **1980**, 27, 465.
- [9] D. B. Keck, C. D. Hause, *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, 26, 163.
- [10] Die mittlere C_{ar}-NO-Bindungslänge in Nitrosoarenen beträgt ca. 1.39 Å (Cambridge Crystallographic Database, Ausgabe Herbst 1997).
- [11] Im neutralen Kohlenwasserstoff (VFT) beträgt die mittlere C-C-Bindungslänge in den Arenringen 1.40 Å. Man beachte auch, daß die olefinische C₁-C₂-Bindungslänge von 1.33 Å in neutralem VFT auf 1.37 Å in [VFT·NO]⁺ erhöht wird.
- [12] Die Verzerrung der Arylringe in [VFT·NO]⁺ wird anhand der Abnahme des Diederwinkels zwischen den Ebenen der Arylringe von ca. 71.8° auf 61.1° (oder auf 64.5° im Dichlormethan-Solvat) sowie anhand der Abnahme des Abstands zwischen den Zentren der Arylringe von ca. 4.94 Å (4.89 und 4.99 Å für die beiden fehlgeordneten Positionen in VFT) auf 4.74 Å in [VFT·NO]⁺ und 4.64 Å im Dichlormethan-Solvat beurteilt. Man beachte auch, daß die *para*-Kohlenstoffatome in den Arylringen im neutralen VFT nach außen „gebogen“ sind, während sie in den [VFT·NO]⁺-Kationen aufeinander zu „gebogen“ sind.
- [13] Die Bindungskonstante für [VFT·NO]⁺ wurde abgeschätzt, indem das elektrochemische Reduktionspotential E_{red}^0 (0.58 V gegenüber SCE, erhalten durch cyclische Voltammetrie in Dichlormethan, das 0.2 M Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat als Trägerelektrolyt enthielt) mit dem des unkomplexierten NO⁺ (1.49 V gegenüber SCE) verglichen wurde. Dabei wurde das für den [Hexamethylben-

- zol·NO]⁺-Komplex beschriebene Verfahren angewendet. Siehe: K. Y. Lee, D. J. Kuchynka, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4196.
- [14] Siehe auch: E. K. Kim, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4962.
 - [15] Es besteht keine stärkere Wechselwirkung zwischen dem neutralen Kohlenwasserstoffligand VFT und NO, was sich daran zeigt, daß sich bei Sättigung einer Lösung von VFT in Dichlormethan mit gasförmigem Stickstoffmonoxid die Farbe nicht ändert.
 - [16] In Schema 1 bezeichnet +e⁻ die kathodische Reduktion von [VFT·NO]⁺ bei $E_{\text{red}}^0 = 0.6$ V gegenüber SCE, was zur Freisetzung von Stickstoffmonoxid und neutralem VFT führt, während -e⁻ die anodische Oxidation bei $E_{\text{ox}}^0 = 1.27$ V gegenüber SCE zum grünen Radikalkation mit anschließender Aufnahme von NO bezeichnet, was eine tiefblaue Lösung an [VFT·NO]⁺ ergibt ($\lambda_{\max} = 349, 581$ nm). Unseres Wissens existieren keine weiteren nichtbiologischen Systeme für die reversible Bindung von Stickstoffmonoxid.
 - [17] R. Rathore, U. Weigand, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5246.

Das Hexanitridodimanganat(IV) Li₆Ca₂[Mn₂N₆]: Herstellung, Kristallstruktur und chemische Bindung**

Oliver Hochrein, Yuri Grin und Rüdiger Kniep*

Während in den ternären Lithium-Nitridometallaten Li₇[V^VN₄]^[1, 2] und Li₆[Cr^{VI}N₄]^[3] die 3d-Metallzentren in den höchsten Oxidationsstufen vorliegen, weisen die Manganzentren in Li₇[Mn^{IV}N₄]^[1] lediglich die Oxidationsstufe +5 auf. Im ternären System Ca-(V,Cr,Mn)-N werden dagegen ausschließlich intermediäre Übergangsmetall(III)-Verbindungen gebildet: Ca₃[V^{III}N₃]^[4], Ca₃[Cr^{III}N₃]^[5], Ca₃[Mn^{III}N₃]^[6] und (Ca₃N)₂[Mn^{III}N₃]^[7]. Im quaternären System Li-Ca-Mn-N haben wir nun mit Li₆Ca₂[Mn₂N₆] ein Hexanitridodimanganat(IV) erhalten. Dies ist das erste Nitridometallat eines Übergangsmetalls mit einer nichtüberbrückten Metall-Metall-Bindung innerhalb eines komplexen Anions.^[8] Gleichzeitig liegt erstmals eine Mn-Mn-Bindung mit Manganzentren in der hohen Oxidationsstufe +4 vor. Die bisher bekannten Verbindungen mit nichtüberbrückten Mn-Mn-Bindungen weisen Manganzentren der Oxidationsstufen 0 und -1 auf (z. B. Mn₂(CO)₁₀^[9] und (AsPh₄)[Mn₃(CO)₁₄]^[10]).

Zur Herstellung von Li₆Ca₂[Mn₂N₆] wurde im Argonstrom ein Gemenge aus Lithium, Calcium und Mangan im Molverhältnis 6:1:1 in einem Tantaltiegel in 2 Stunden auf 900 °C erhitzt und anschließend bei dieser Temperatur mit strömendem Stickstoff. Nach einer Reaktionszeit von 60 Stunden wurde in sechs Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt.

[*] Prof. Dr. R. Kniep, Dipl.-Ing. O. Hochrein
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Universität
Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt
Fax: (+49) 6151-166029
E-mail: cordier@hrzpub.tu-darmstadt.de
Dr. Y. Grin
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Nitridobrücken“) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.