

Wege – zweifache  $\text{SO}_2$ -Extrusion ausgehend vom Sulfon (8) ohne Verlust des aliphatischen  $-(\text{CH}_2)_n$ -Brückenstücks – in guter Ausbeute erhältlich sind. Als Mechanismus ist eine stufenweise  $\text{SO}_2$ -Extrusion<sup>[1]</sup> und radikalische Rekombination an den Bruchstellen anzunehmen<sup>[6]</sup>.

Obwohl das *o*-Terphenylsystem wegen der starr gewinkelten Molekülstruktur diese Art der Ringverengung zu begünstigen scheint, dürfte die Methode bei geeigneten Bedingungen (Temperatur, Druck, Verweilzeit) auch in anderen Fällen die Synthese neuer oligocyclischer mittel- und vielgliedriger Kohlenwasserstoffe und Heterocyclen ermöglichen<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 5. Mai 1975 [Z 243]

#### CAS-Registry-Nummern:

- (1a): 55759-13-2 / (1b): 55759-14-3 / (2a): 23851-16-3 /
- (2b): 106-93-4 / (3): 55759-15-4 / (4): 55759-16-5 /
- (5): 55759-17-6 / (7b): 55759-18-7 / (7c): 55759-19-8 /
- (7d): 55759-20-1 / (7e): 55759-21-2 / (8b): 55759-22-3 /
- (8c): 55759-23-4 / (8d): 55759-24-5 / (8e): 55759-25-6 /
- (9b): 55759-26-7 / (9c): 55759-27-8 / (9d): 55759-28-9 /
- (9e): 55759-29-0.

- [1] F. Vögtle, Angew. Chem. 81, 258 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 274 (1969); Chem. Ber. 102, 3077 (1969).
- [2] F. Vögtle u. P. Neumann, Synthesis 1973, 85.
- [3] F. Vögtle, J. Grütze, R. Nätscher, W. Wieder, E. Weber u. R. Grün, Chem. Ber. 108, 1694 (1975); und dort zit. Lit.
- [4] Zur Nomenklatur vgl. F. Vögtle u. P. Neumann, Angew. Chem. 84, 75 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 73 (1972).
- [5] Von allen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen und Massenspektren erhalten.
- [6] H. A. Staab u. M. Haenel, Chem. Ber. 106, 2190 (1973).
- [7] Mit der Synthese dieser Verbindung sind wir beschäftigt.
- [8] Hier ist außer an Ortho-, Meta- und Paracyclophane, Naphthalinophane, Pyridinophane, Thiophenophane usw. auch an mehr als zweifach verbrückte Arene gedacht: z. B. kann zur Synthese von [4.4.4](1,3,5)Cyclophan von der von uns schon beschriebenen Hexathia-Verbindung [9] ausgegangen werden.
- [9] R. G. Lichtenhaller u. F. Vögtle, Chem. Ber. 106, 1319 (1973).

## Anwendungen der Felddesorptions-Massenspektrometrie in der anorganischen Chemie: Salze<sup>[\*\*]</sup>

Von H.-R. Schulten und F. W. Röllgen<sup>[\*]</sup>

Die Felddesorptions-Massenspektrometrie (FD-MS) dient als analytische Methode hauptsächlich der Molekulargewichtsbestimmung<sup>[1]</sup>. Wir berichten hier über die Anwendung der FD-MS zur Untersuchung von Salzen.

Salze lassen sich mit konventionellen Methoden der Massenspektrometrie in der Regel nicht ohne Derivatisierung untersuchen, weil die Verbindungen vor der Ionisierung verdampft werden müssen und dabei zerfallen. Bei der FD lässt sich die thermische Belastung der Moleküle weitgehend vermeiden. Typische ionische Produkte der FD von Salzen sind  $\text{Kat}^+$ ,  $(\text{Kat} + \text{M})^+$  oder allgemein Ionen der Zusammensetzung  $(\text{Kat} + n\text{M})^+$  (Salzcluster), wobei  $\text{Kat}^+$  das Kation und  $\text{M}$  das Salzmolekül (Kation und Anion) bedeutet.  $\text{M}^\ddagger$ -Ionen werden oft nicht oder nur mit schwacher Intensität registriert (Tabelle 1).

Die thermisch schonende Ionisierung bei der FD hat im wesentlichen zwei Ursachen:

1. Für eine Desorption von Molekülionen ist eine geringere thermische Aktivierung erforderlich als zur Verdampfung neutraler Moleküle<sup>[1]</sup>.

[\*] Dr. H.-R. Schulten [<sup>\*</sup>] und Prof. Dr. F. W. Röllgen  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
53 Bonn, Wegelerstraße 12

[<sup>\*\*</sup>] Korrespondenzautor.

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, das Landesamt für Forschung und Wissenschaft des Landes Nordrhein-Westfalen und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1. Ionen und Salzcluster in den FD-Massenspektren anorganischer Salze. Aufgeführt sind jeweils nur die drei intensivsten Ionen.

Salz	FD-Ionen	Salz	FD-Ionen
KF	$(\text{KF})\text{K}^+$ , $(\text{KF})_2\text{K}^+$	$\text{NaClO}_3$	$(\text{NaClO}_3)\text{Na}^+$ , $(\text{NaClO}_3)_2\text{Na}^+$ , $(\text{NaCl})\text{Na}^+$
KCl	$(\text{KCl})\text{K}^+$ , $(\text{KCl})_2\text{K}^+$ , $\text{KCl}^\ddagger$		
KBr	$(\text{KBr})\text{K}^+$ , $\text{Br}^+$	$\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$	$[\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{Na}^+$ , $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO}_2)]_2\text{Na}^+$
KJ	$(\text{KJ})\text{K}^+$ , $(\text{KJ})_2\text{K}^+$ , $\text{J}^+$		
NaCl	$(\text{NaCl})\text{Na}^+$ , $(\text{NaCl})_2\text{Na}^+$ , $\text{NaCl}^\ddagger$	$\text{NaN}_3$	$(\text{NaN}_3)\text{Na}^+$
NaNO <sub>3</sub>	$(\text{NaNO}_3)\text{Na}^+$ , $(\text{NaNO}_3)_2\text{Na}^+$ , $(\text{NaNO}_3)_3\text{Na}^+$	$\text{AgCl}$	$\text{AgCl}^\ddagger$ , $(\text{AgCl})\text{Ag}^+$
		$\text{AgNO}_3$	$(\text{AgNO}_3)\text{Ag}^+$ , $(\text{AgNO}_3)_2\text{Ag}^+$
		$\text{CaCl}_2$	$\text{CaCl}^\ddagger$ , $\text{Ca}^\ddagger$ , $\text{CaCl}_2^\ddagger$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$(\text{Na}_2\text{SO}_4)\text{Na}^+$		

2.  $\text{Kat}^+$  und  $(\text{Kat} + n\text{M})^+$ -Ionen desorbieren bereits bei Feldstärken, die zur Ionisierung von Molekülen, die keine Salze sind und ein vergleichbares Ionisierungspotential besitzen, nicht ausreichen<sup>[2, 3]</sup>. Außerdem kann eine Erniedrigung der Emittertemperatur durch eine Erhöhung der Desorptionsfeldstärke ausgeglichen werden. Bei der FD von LiCl desorbieren  $\text{Li}^+$ -Ionen bei  $1 \times 10^7 \text{ V/cm}$  und ca.  $200^\circ\text{C}$  oder bei etwa  $3 \times 10^7 \text{ V/cm}$  und Temperaturen  $< 100^\circ\text{C}$ .

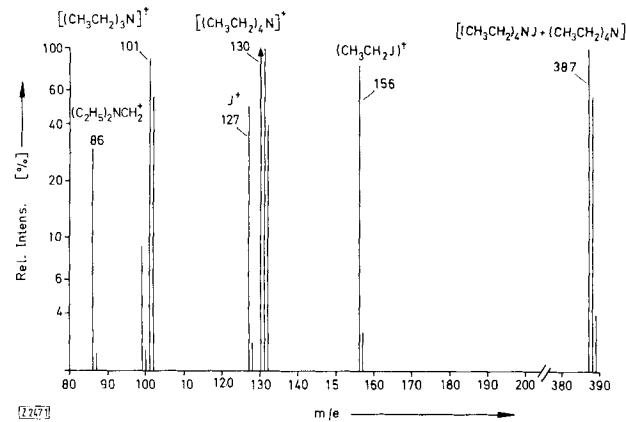


Abb. 1. Felddesorptions-Massenspektrum von Tetraäthylammoniumjodid, aufgenommen mit einem modifizierten CEC21-110B-Massenspektrometer mit photographischem Nachweis. Die Substanz wurde aus wässriger Lösung auf den hochtemperaturaktivierten  $10 \mu\text{m}$ -Wolframdrahtemitter aufgetragen. Weitere experimentelle Daten siehe [1].

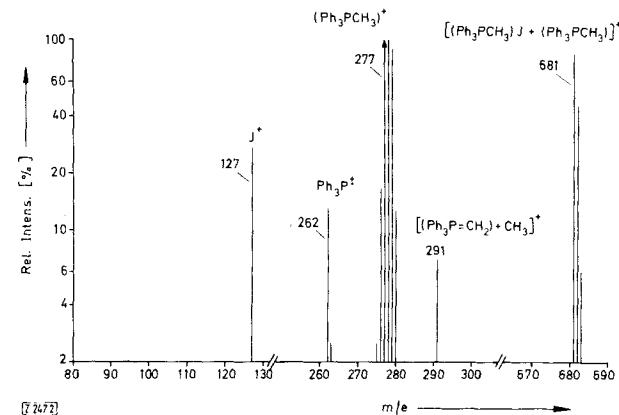


Abb. 2. Felddesorptions-Massenspektrum von Methyltriphenylphosphoniumjodid (Bedingungen siehe Abb. 1).

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die FD-Massenspektren von Tetraäthylammoniumjodid bzw. Methyltriphenylphosphoniumjodid. Die Spektren enthalten neben den charakteristischen  $\text{Kat}^+$ - und  $(\text{Kat} + \text{M})^+$ -Signalen<sup>[4]</sup> auch Ionen, die sich als Fragmente des Kations formulieren lassen, z. B.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^\ddagger$  und  $\text{Ph}_3\text{P}^\ddagger$  und als Hinweise auf das Vorhandensein von Oniumsalzen dienen können.

Der Nachweis anorganischer Salzcluster ist bisher bei der Pyrolyse von Biopolymeren<sup>[5]</sup> und bei der Analyse anorganischer Bestandteile in Aerosolen<sup>[6]</sup> genutzt worden. Die Felddesorptions-Massenspektrometrie eröffnet in der Analytik unverdampfbarer anorganischer Verbindungen neue Möglichkeiten zur Bestimmung des Molekulargewichts und der Struktur und erweitert damit den Bereich massenspektrometrischer Untersuchungen.

Eingegangen am 6. Mai 1975 [Z 247]

CAS-Registry-Nummern:

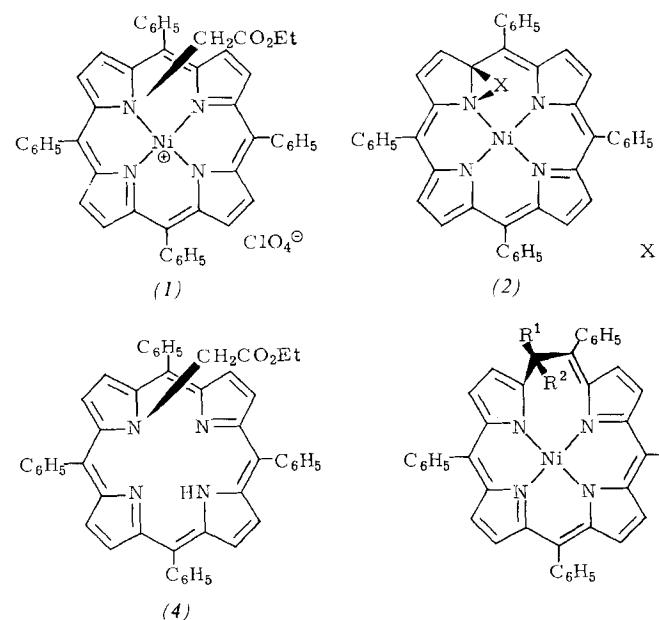
$[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}]^\oplus \text{J}^\ominus$ : 68-05-3 /  $(\text{Ph}_3\text{PCH}_3)^\oplus \text{J}^\ominus$ : 2065-66-9.

- [1] H. D. Beckey u. H.-R. Schulten, Angew. Chem. 87, 425 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 403 (1975).
- [2] H.-R. Schulten u. F. W. Röllgen, Org. Mass Spectrom., 10, 649 (1975).
- [3] F. W. Röllgen u. H.-R. Schulten, Org. Mass Spectrom., 10, 660 (1975).
- [4] D. A. Brent, D. J. Rouse, M. C. Sammons u. M. M. Bursey, Tetrahedron Lett. 1973, 4127; G. W. Wood, J. M. McIntosh u. Pui-Yan Lau, J. Org. Chem. 40, 636 (1975).
- [5] H.-R. Schulten, H. D. Beckey, A. J. M. Boerboom u. H. L. C. Meuzelaar, Anal. Chem. 45, 2358 (1973).
- [6] H.-R. Schulten u. U. Schurath, Atmos. Environ., im Druck.

## Einschiebung einer Äthoxycarbonylmethylen-Gruppierung in eine Ni—N-Bindung von *meso*-Tetraphenylporphyratnickel(II)

Von H. J. Callot, Th. Tschamber, Bernard Chevrier und Raymond Weiss<sup>[\*]</sup>

Die Reaktion des Nickel(II)-Komplexes (1) mit Basen ergab zunächst das Aziridin (2) (bis zu 50%, Stereochemie nicht untersucht)<sup>[1]</sup>; nach längerer Reaktionszeit verschwand (2) jedoch unter gleichzeitiger Bildung des neuen Komplexes (3) (65%).



Der Komplex (3) hat das für ein Porphyrin erwartete sichtbare Spektrum: 419 ( $\epsilon = 138000$ ) und 547 nm (9500) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Substituenten am zusätzlichen Kohlenstoffatom sind stark

[\*] Dr. H. J. Callot [+] und Dr. Th. Tschamber  
Laboratoire de Chimie organique biologique associé au C.N.R.S.  
Université Louis Pasteur, Institut de Chimie  
F-67008 Strasbourg (Frankreich), 1 rue Blaise Pascal  
Dr. B. Chevrier und Prof. Dr. R. Weiss  
Laboratoire de Cristallochimie associé au C.N.R.S.  
Université Louis Pasteur, Institut de Chimie, Strasbourg (Frankreich)  
[+] Korrespondenzautor.

abgeschirmt: ( $\text{H}$ :  $\delta = -3.38$ ;  $\text{CH}_3$ :  $-0.31$ ;  $\text{CH}_2$ :  $2.25$ ), wie es bei *N*-substituierten Porphyrinen wie der Base (4)<sup>[1]</sup> oder deren Zinkkomplex beobachtet wurde. Auch das nichtpyrrolische Kohlenstoffatom am Stickstoffatom in (3) ist stark abgeschirmt [(3):  $\delta = 25.7$ ; (4):  $43.5$  ppm].

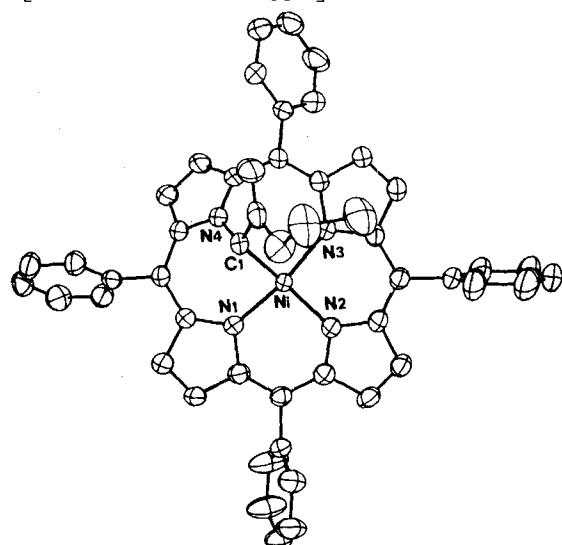
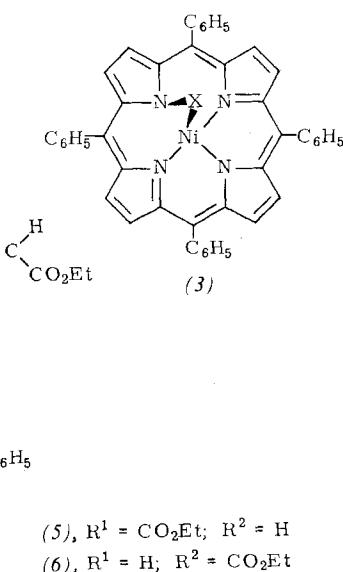


Abb. 1. Kristallstruktur des Komplexes (3).

In Abb. 1 ist die Kristallstruktur<sup>[2, 3]</sup> von (3) wiedergegeben. Das Nickelatom ist von dem zusätzlichen Kohlenstoffatom C1 und drei Stickstoffatomen der Pyrrolbasen umgeben. Die drei Ni—N-Bindungen sind gleich lang ( $1.916 \pm 0.010$  Å). Die Ni—C1-Bindungslänge von 1.905(4) Å liegt nahe bei dem für eine Einfachbindung zu erwartenden Wert von 1.92 Å, der



aus den kovalenten Radien für  $\text{Ni}^{II}$  und tetraedrischen Kohlenstoff abgeleitet wurde (1.15 bzw. 0.77 Å). Der Bindungswinkel  $\text{Ni}—\text{C}1—\text{N}4$  beträgt nur  $102.9(2)^\circ$ . Der makrocyclische Ligand ist kräftig verzerrt; der N4-Pyrrolring bildet mit den N1- und N3-Pyrrolringen Diederwinkel von  $39.4$  bzw.  $43.6^\circ$ .

Früher isolierte Produkte<sup>[4]</sup> könnten ähnliche Strukturen haben; Röntgen-Strukturanalysen sind nicht bekanntgeworden.

Die Bildung der Verbindung (3) aus dem Salz (1) könnte durch langsame Protonierung und Ringöffnung des kinetisch bevorzugten Aziridins (2), basekatalysierten Ringschluß unter