



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:

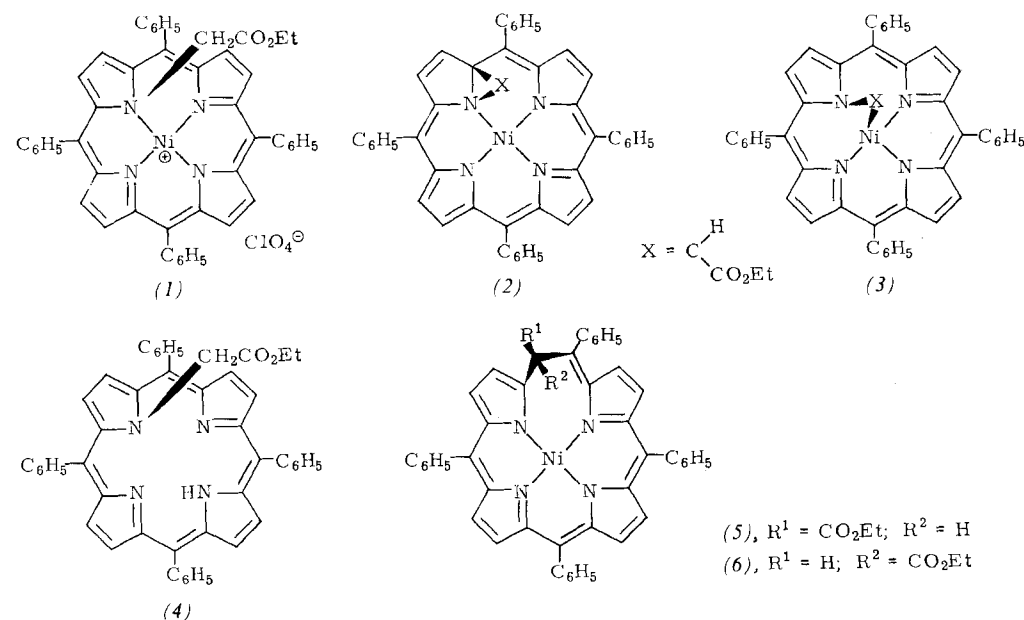
$[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}]^+\text{J}^-$ : 68-05-3 /  $(\text{Ph}_3\text{PCH}_3)^+\text{J}^-$ : 2065-66-9.

- [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*-Tetraphenylporphinatonickel(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 <sup>[+]</sup> 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 Cristallographie associé au C.N.R.S.  
 Université Louis Pasteur, Institut de Chimie, Strasbourg (Frankreich)  
<sup>[+]</sup> 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].

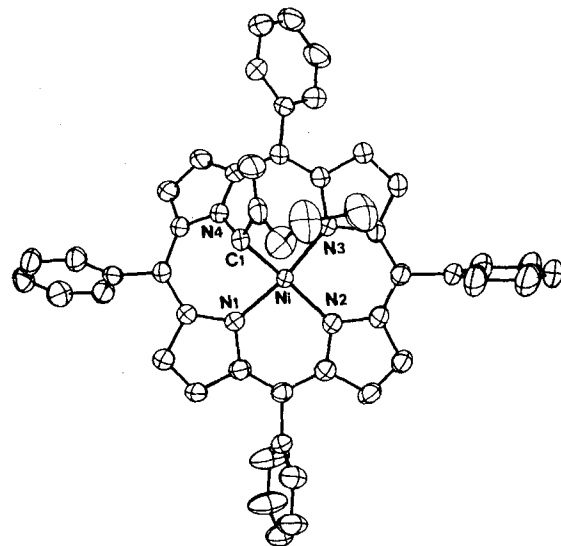


Abb. 1. Kristallstruktur des Komplexes (3).

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 ( $1.916 \pm 0.010 \text{ \AA}$ ). Die Ni—C1-Bindungslänge von  $1.905(4) \text{ \AA}$  liegt nahe bei dem für eine Einfachbindung zu erwartenden Wert von  $1.92 \text{ \AA}$ , der

aus den kovalenten Radien für  $\text{Ni}^{II}$  und tetraedrischen Kohlenstoff abgeleitet wurde ( $1.15$  bzw.  $0.77 \text{ \AA}$ ). Der Bindungswinkel Ni—C1—N4 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