

(B) mit N,N - bzw. N,N' -koordiniertem Distickstoff in Frage. Das linear verbrückte Isomer (B) war für $R=H$ als grüne, unter Normalbedingungen nicht beständige Verbindung beschrieben worden^[2], und auch das IR-Spektrum sprach gegen das Vorliegen eines zentrosymmetrischen Moleküls. Die vollständige dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse von (3b)^[3] bewies jedoch, daß (3b) dem N,N' -koordinierten Verbindungstyp (B) zugehört (Abb. 1): Der N_2 -Ligand im nahezu linearen $Mn-N\equiv N-Mn$ -System [$\angle Mn,N,N=176.5(4)^{\circ}$] besitzt einen $N\equiv N$ -Abstand von 111.8(7) pm. Kristallographisch bedingt besitzt (3b) ein Symmetriezentrum ($Z=2$), die beiden Cyclopentadienyl-Ringe befinden sich somit in *trans*-Stellung zueinander. Der Interplanarwinkel beträgt 0°.

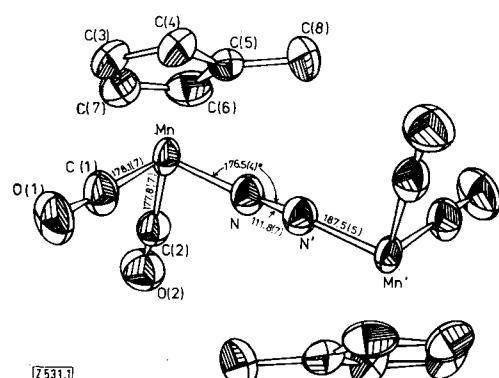


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Moleküls (3b). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%; alle Atome sind maßstabsgetreu gezeichnet (Bindungslängen in pm).

Der bevorzugte Verlust von N_2 aus (3a) und (3b) im Massenspektrometer ist für Struktur (B) unerwartet und weist möglicherweise auf ein Gleichgewicht zwischen (A) und (B) im Grundzustand oder im (M^+)-Zustand hin. Eine vergleichbare einleitende N_2 -Abspaltung ist bei 1,3-substituierten Triazenen bekannt^[4].

Für die Bildung der Distickstoff-Komplexe (3a) und (3b) kann thermisch oder katalytisch aus (2) freigesetzter Stickstoff nicht verantwortlich sein: (1a) und (1b) reagieren mit N_2 bei Atmosphärendruck^[5] und Hochdruck^[6] ausschließlich zu den einkernigen Komplexen (η - RC_5H_4) $Mn(CO)_2N_2$ ^[5]. Die Verbindungen (3a) und (3b) sind somit das Ergebnis einer Stickstoff-Übertragung Diazoalkan → Metallkomplex. Für die Diskussion des Mechanismus reichen die vorliegenden experimentellen Befunde noch nicht aus, doch darf angenommen werden, daß der terminale Angriff der Diazofunktion auf das Organometall-Fragment (η - RC_5H_4) $Mn(CO)_2$ den Primärsschritt darstellt. Daß eine einleitende end-on-Koordination von Diazoalkanen im vorliegenden System möglich ist, geht aus der Isolierung thermisch bis ca. 80°C stabiler 1:1-Komplexe bei Verwendung von Diazomalonsäurediethylester statt (2) hervor^[7]. Treibende Kraft für die Eliminierung des Carbon-Substituenten aus dem komplexierten Diazoalkan dürfte die intramolekulare Stabilisierung (durch 1,2-Fluor-Verschiebung^[8]) sein. Hiermit im Einklang ist die gleichermaßen mit Diazoethan [H statt F in (2)] beobachtete, mit Diazomethan aber ausbleibende^[9] Bildung von (3b).

Die nunmehr vollständige Serie N_2 , $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ ^[5] und μ - N_2 [$C_5H_5Mn(CO)_2$]₂ macht deutlich, daß die Bindungsordnung von Distickstoff – ausgedrückt als prozentuale Erniedrigung der Valenzschwingungsfrequenz – im ersten ($N_2 \rightarrow M-N_2$) und zweiten Komplexierungsschritt ($M-N_2 \rightarrow M-N\equiv N-M$) in vergleichbarem Ausmaß abnimmt (6.9 bzw. 8.9 %):

$:N\equiv N:$	$M-N\equiv N:$	$M-N\equiv N-M$
$\nu_{N_2} (\text{cm}^{-1})$	2331	2169
$M=\eta-C_5H_5Mn(CO)_2$		1975

Arbeitsvorschrift:

Zu einer aus 2.04 g (η - $C_5H_5Mn(CO)_3$) oder 2.18 g (10 mmol) (η - $CH_3C_5H_4$) $Mn(CO)_3$ dargestellten Lösung von (η - RC_5H_4) $Mn(CO)_2$ THF [(1a) bzw. (1b)]^[10] in 150 ml THF werden bei -80°C 10 ml einer 0.5 M Lösung von (2)^[11] in Diethylether getropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur nimmt die ursprünglich weinrote Lösung einen orangegelben Farbton an. Nach 3 h wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit *n*-Pantan extrahiert und der Extrakt durch Chromatographie mit *n*-Pantan/Benzol (2:1) an Kieselgel (Fisher Scientific Co., 100–200 mesh; L = 40, Ø = 1.2 cm; 10°C) gereinigt. Umkristallisation aus *n*-Pantan bei -35°C ergibt analysenreines (3a) oder (3b). Ausbeute: 45 bis 175 mg (nicht optimiert). – (3b) wird auch nach Reaktion von (1b) mit Diazoethan isoliert, entsteht aber nicht mit Diazomethan^[9] oder Diazomalonsäurediethylester^[6].

Eingegangen am 9. August 1976 [Z 531]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 12093-26-4 / (1b): 51922-84-0 / (2): 371-67-5 /
(3a): 60270-10-2 / (3b): 60270-11-3.

- [1] 16. Mitteilung der Reihe: Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der US Air Force (Grant AFOSR 75-2748) unterstützt. – 15. Mitteilung: A. D. Redhouse u. W. A. Herrmann, Angew. Chem., im Druck.
- [2] D. Sellmann, A. Brandl u. R. Endell, J. Organomet. Chem. 90, 309 (1975); D. Sellmann, persönliche Mitteilung, 25. März 1976.
- [3] Die Verbindung kristallisiert aus Pentan (-35°C) monoklin in der Raumgruppe $C\bar{3}h-P2_1/n$ mit $a=800.4(2)$, $b=1034.4(3)$, $c=1013.5(3)$ pm; $\beta=97.69(4)^{\circ}$; $Z=2$. Es wurden 1455 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) der Firma Siemens gemessen und in der üblichen Weise korrigiert; $R=5.8\%$.
- [4] J. R. Plimner, P. C. Kearney, H. Chisaka, J. B. Yount u. U. I. Klingebiel, J. Agric. Food Chem. 18, 859 (1970).
- [5] D. Sellmann, Angew. Chem. 83, 1017 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 919 (1971).
- [6] B. Bayerl, K. Schmidt u. M. Wahren, Z. Chem. 15, 277 (1975).
- [7] W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. 84, C25 (1975).
- [8] R. Fields u. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1964, 1881.
- [9] W. A. Herrmann, B. Reiter u. H. Biersack, J. Organomet. Chem. 97, 245 (1975), und dort zitierte Literatur.
- [10] E. O. Fischer u. M. Herberhold, Experientia, Suppl. IX, 259 (1964).
- [11] H. Gilman u. R. G. Jones, J. Am. Chem. Soc. 65, 1458 (1943).

Li⁺-Anlagerung – eine schonende Methode zur Ionenbildung in der Felddesorptions-Massenspektrometrie

Von Hans J. Veith^[1]

Molekulargewichte nicht verdampfbarer Substanzen lassen sich mit der Felddesorptions(FD)-Massenspektrometrie^[1] bestimmen. Häufig treten jedoch bei der zur Desorption polarer Verbindungen benötigten Anodentemperatur thermische und feldinduzierte Fragmentierungen auf. Im folgenden wird gezeigt, daß durch Li⁺-Anlagerung^[2] außergewöhnlich stabile

[*] Dr. H. J. Veith

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 15, D-6100 Darmstadt

Clusterionen $[M + Li]^{+}$ ^[3] gebildet werden, die es gestatten, auch die Molekulargewichte thermisch empfindlicher Substanzen zu bestimmen.

Als Li^{+} -Donoren dienen $Li^{+}[CH_3B(C_6H_5)_3]^-$ oder $Li^{+}[B(C_6H_5)_4]^-$. Man taucht den Emitterfaden in eine gesättigte methanolische Lösung des Lithiumsalzes und erhitzt ihn anschließend kurze Zeit im Hochvakuum auf ca. 150°C. Die zu untersuchende Substanz wird dann wie gewöhnlich^[1] aufgetragen. Unter diesen Bedingungen zeigt das FD-Massenspektrum von Sucrose ($M = 342$) ausschließlich ein Quasi-Molekülion $[M + Li]^+$ bei $m/e = 349$. Während im normalen FD-Spektrum von Sucrose nur in einem engen Temperaturbereich ein $[M + 1]^+$ -Ion bei $m/e = 343$ als Basispeak auftritt und eine Temperaturerhöhung sofort Fragmentierungen bewirkt, bedarf es einer Erhöhung des Anodenstroms um mehr als 5 mA, um im Li^{+} -Anlagerungsspektrum neben dem $[M + Li]^+$ -Ion das protonierte Molekülion $[M + 1]^+$ (3 % relative Intensität) und die Fragmentionen erscheinen zu lassen. Somit erlaubt die Li^{+} -Anlagerung die Unterscheidung zwischen M^{\pm} - und $[M + 1]^+$ -Ionen unbekannter Verbindungen. Außerdem werden durch die Bildung der stabilen, nicht radikalischen $[M + Li]^+$ -Ionen die Fragmentierungen unterdrückt, d.h. das Massenspektrum besteht nur aus dem Signal für das Quasi-Molekülion $[M + Li]^+$. Dadurch kann entschieden werden, ob es sich bei einer Analysenprobe um ein Gemisch oder um eine einheitliche Verbindung handelt.

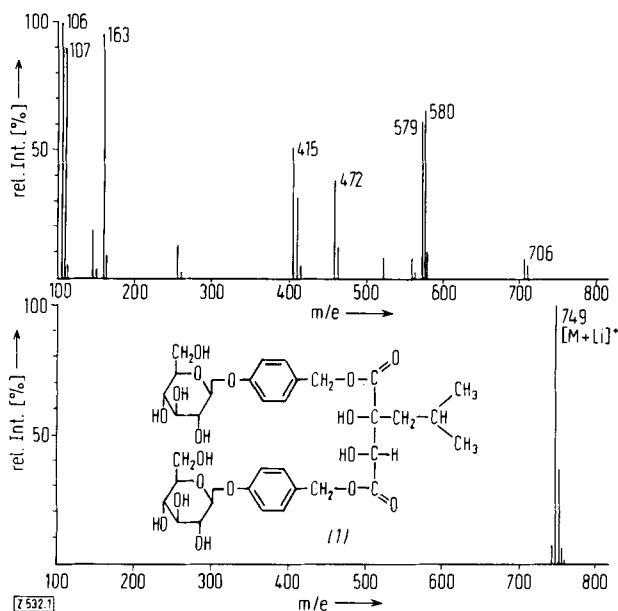


Abb. 1. Oben: FD-Massenspektrum von Loroglossin ($M = 742$); Anodenheizstrom 18 mA. – Unten: Li^{+} -Anlagerungsspektrum von Loroglossin; Anodenheizstrom 15 mA.

Vom Glucosid Loroglossin [(1), $M = 742$]^[4] wird im FD-Massenspektrum kein M^{\pm} - oder $[M + 1]^+$ -Ion registriert. Neben Fragmentionen erscheint lediglich eine schwache Linie bei $m/e = 706$ für $[M - 2H_2O]^{\pm}$ (Abb. 1 oben). Dagegen zeigt das Li^{+} -Anlagerungsspektrum ein intensives Signal für das Quasi-Molekülion $[M + Li]^+$ bei $m/e = 749$ (Abb. 1 unten). Die Li^{+} -Anlagerung ermöglicht also die Erzeugung von Quasi-Molekülionen auch von solchen Substanzen, deren normale FD-Spektren keine Signale für die Molekülionen enthalten.

Eingegangen am 16. August 1976 [Z 532]

CAS-Registry-Nummern:
(1): 60324-74-5.

[1] H. D. Beckey u. H. R. Schulten, Angew. Chem. 87, 425 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 403 (1975).

- [2] F. W. Röllgen u. H. R. Schulten, Z. Naturforsch. 30a, 1685 (1975); die dort beschriebene Methode zur Li^{+} -Anlagerung ist in der FD-Massenspektrometrie nicht anwendbar.

- [3] F. W. Röllgen u. H. R. Schulten, Org. Mass Spectrom. 10, 660 (1975).

- [4] R. W. Gray, A. Guggisberg, K. P. Segebarth, M. Hesse u. H. Schmid, Helv. Chim. Acta 59, 645 (1976).

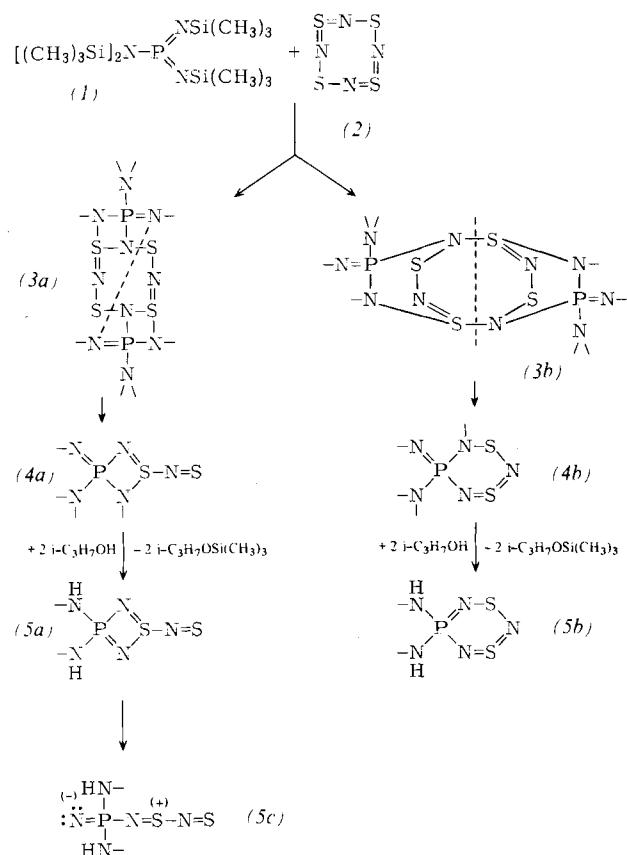
$[(CH_3)_3SiNH]_2PN_3S_2$, eine ungewöhnliche, dunkelblaue Schwefel-Stickstoff-Phosphor-Verbindung^[1]

Von Rolf Appel und Mechthild Halstenberg^[*]

Wir haben gefunden, daß auch das Tetraschwefeltetranitrid (2) zu den Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit SN-Mehrfachbindungen gehört, die mit dem Aminobis(imino)phosphoran (1)^[2] unter Cycloaddition reagieren^[3].

Bei Zugabe von S_4N_4 zu einer Lösung von (1) in n-Pentan (oder Benzol oder Ether) färbt sich die Lösung dunkelbraunrot. Gleichzeitig fällt eine orangegelbe Substanz (3) aus, bei der es sich nach Elementaranalyse und Molmassebestimmung um das Diaddukt von (1) an (2), das heißt um $S_4N_2 \cdot 2[Tms_2NP(NTms)_2]$ ($Tms = Trimethylsilyl$) handelt.

Das Filtrat enthält eine einheitliche Substanz (4) der gleichen Zusammensetzung, deren Molmasse aber nur halb so groß ist wie die des Diadduktes und die wir daher als $S_2N_2 \cdot [Tms_2NP(NTms)_2]$ formulieren. Diese braunrote Substanz kann nach Abziehen des Lösungsmittels durch Destillation gereinigt werden. Sie kristallisiert nahe Raumtemperatur und ist extrem hydrolyseanfällig. Schon geringste Feuchtigkeitsspuren, die durch das Schliff-Fett in die Destillationsapparatur kriechen, machen sich durch eine intensive Blaufärbung des an der Glaswand haftenden Substanzfilms bemerkbar. Bei der Hydrolyse werden zwei Silylgruppen als Silylether abgespalten. Der gleiche Vorgang läßt sich durch Lösen der



[*] Prof. Dr. R. Appel und Dipl.-Chem. M. Halstenberg
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn