

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.

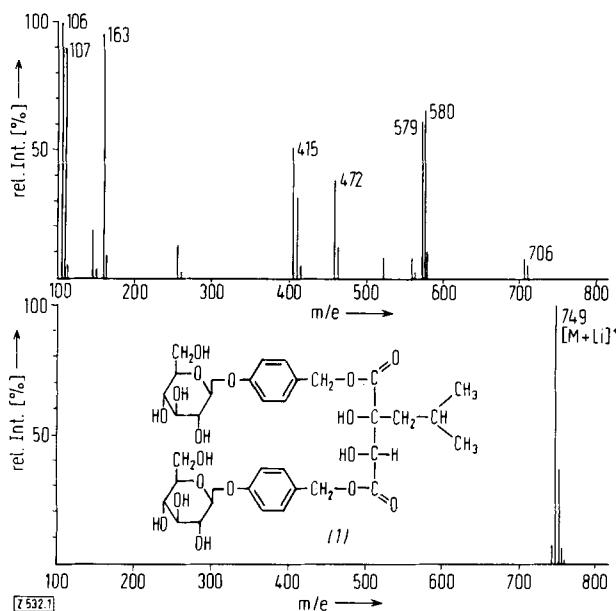


Abb. 1. Oben: FD-Massenspektrum von Loroglossin ($M = 742$); Anodenheizstrom 18 mA. – Unten: Li^{+} -Anlagerungsspektrum von Loroglossin; Anodenheizstrom 15 mA.

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).

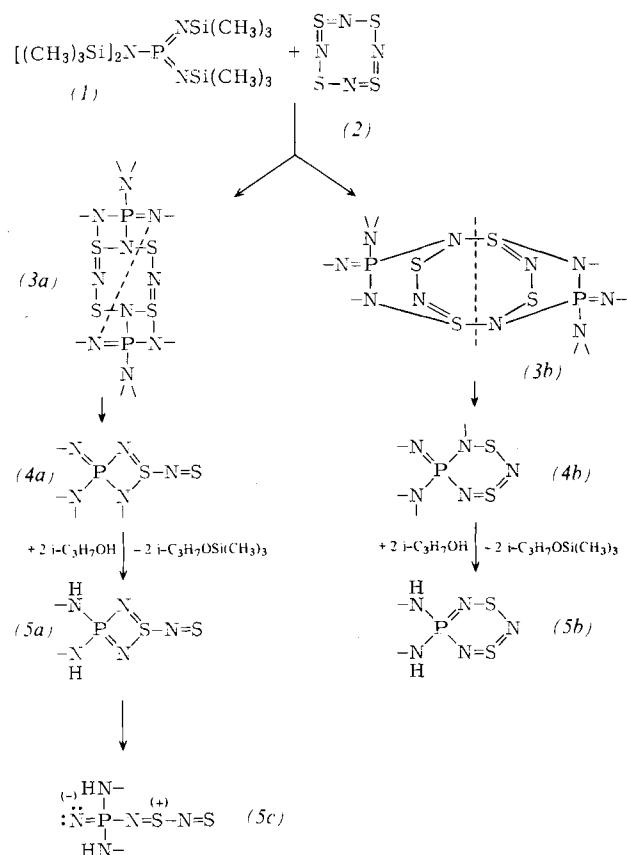
$[(CH_3)_3SiNH]_2PN_3S_2$, eine ungewöhnliche, dunkelblaue Schwefel-Stickstoff-Phosphor-Verbindung^[1]

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.

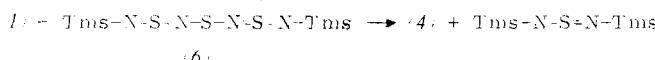
Das Filtrat enthält eine einheitliche Substanz (4) der gleichen Zusammensetzung, deren Molmasse aber nur halb so groß ist wie die des Diadduktes und die wir daher als $S_2N_2 \cdot [Tms_2NP(NTms)_2]$ formulieren. Diese braunrote Substanz kann nach Abziehen des Lösungsmittels durch Destillation gereinigt 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

Substanz in Isopropanol erreichen. Neben Isopropylsilylether entsteht dabei eine blauviolette Verbindung (5) der Zusammensetzung $C_6H_{20}N_5PS_2Si_2$. Dieses in zahlreichen Lösungsmitteln gut lösliche Produkt kristallisiert aus n-Pentan in dunkelblau-violetten, metallisierenden Nadeln vom $F_p = 104^\circ C$, die $KMnO_4$ -Kristalle zum Verwechseln ähnlich sehen.

Für den Reaktionsablauf und die Strukturen der Verbindungen (3), (4) und (5) diskutieren wir zwei Vorschläge, zwischen denen noch nicht entschieden werden kann und die sich durch die Annahme einer 1,2- oder 1,4-Cycloaddition am S_4N_4 unterscheiden. Im Falle der 1,2-Cycloaddition liegen im tricyclischen Diaddukt (3a) zwei Vierringe neben dem Achtring des S_4N_4 vor, während nach 1,4-Addition – wie sie kürzlich bei der Umsetzung von S_4N_4 mit Chlorsulfonylisocyanat beobachtet wurde^[4] – die P–N-Bindungen von zwei Molekülen (1) mit (2) so verknüpft sind, daß ein Tricyclus (3b) aus einem Achtring und zwei Sechsringen vorliegt. Das Diaddukt (3) läßt sich zwar mit schlechter Ausbeute isolieren, ist aber wenig beständig und zerfällt symmetrisch in die braunrote Substanz (4) mit der halben Molmasse für die Struktur (4a) oder (4b) in Betracht kommt. Diese Verbindung, die mit guter Ausbeute auch durch Erhitzen von (1) mit N,N' -Bis(trimethylsilyl)trischwefeltetrinitrid (6)^[5] nach



erhalten werden kann, ist unter Feuchtigkeitsausschluß stabil. Mit protonenaktiven Stoffen erfolgt Protonierung an zwei Stickstoffatomen und Abspaltung von zwei Trimethylsilylgruppen. Bei dieser mit der eindrucksvollen Farbvertiefung verbundenen Reaktion findet nach NMR-Untersuchungen gleichzeitig ein Protonenplatzwechsel statt. Ob der dunkelblaue Verbindung (5) die Vierring- (5a) oder Sechsring-Struktur (5b) zukommt, läßt sich anhand der 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten nicht entscheiden.

Beide Strukturvorschläge (5a) und (5b) stützen sich auf Elementaranalysen und Molmassebestimmungen. Sie sind auch mit der übersichtlichen Bildungsweise und den NMR-Befunden in Einklang. Erwartungsgemäß enthalten die ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen (3), (4) und (5) (in C_6D_6) jeweils nur ein Singulett bei $\delta = +6.0$, $+25.1$ bzw. -1.5 ppm; im Spektrum von (3) taucht aufgrund des leichten Zerfalls von (3) in (4) zusätzlich dessen Signal bei $+25.1$ ppm auf. Die Signale der Silylprotonen (in C_6D_6) haben folgende Lagen: (3): $\delta = -0.43$ und -0.52 ppm im Verhältnis 3:1; (4): $\delta = -0.32$ und -0.39 ppm im Verhältnis 3:1; (5): $\delta = -0.15$ ppm, ein breites Signal bei $\delta = -2.5$ ppm ist den NH-Protonen zuordnen.

Aufschlußreich sind die ^{13}C -NMR-Spektren (in C_6D_6). Das bei 22.6 MHz aufgenommene Spektrum von (4) zeigt drei Signale bei $\delta = -2.8$ (s), -3.7 (d, $J_{PN_3C} = 4$ Hz) und -4.7 ppm (s), deren Intensitäten sich wie 1:1:2 verhalten. Bei 15.1 MHz erscheint das Signal bei $\delta = -3.7$ ppm ebenfalls als Dublett mit der gleichen Kopplungskonstante. Die Kopplung erfolgt vom C-Atom der Silyliminogruppe zum P-Atom. Sie tritt auch bei (1) auf. Bei der mit der Alkoholyse von (4) verbundenen Protonierung zu (5) wird die ringexterne Silyliminogruppe in eine Silylaminogruppe umgewandelt. Damit verschwindet auch die Kopplung. Bei PN-Verbindungen werden Kopplungen zu weiter entfernten Atomen vorzugsweise bei Doppelbindungssystemen beobachtet, über Einfachbindungen sind sie sehr viel schwächer.

(5) zeigt im ^{13}C -Spektrum bei 22.6 MHz nur ein Singulett bei $\delta = -1.2$ ppm. Die intensive dunkelblau-violette Farbe von (5) ($\lambda_{max}^{Isooctan} = 570$ nm, $\epsilon_{max} = 1070 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) ließe sich vielleicht am besten mit der endständigen – unseres Wissens

bisher nur einmal beobachteten^[6] – Thionitrosogruppe erklären. Ungewöhnlich und wenig wahrscheinlich an dieser Struktur (5a) ist aber auch die Annahme von zwei Doppelbindungen im Vierring, da $p\pi-d\pi$ -Doppelbindungen eine Aufweitung der Bindungswinkel an P und S bewirken. Wir halten es daher für wahrscheinlicher, daß sich im Falle einer 1,2-Cycloaddition der gespannte Ring öffnet und eine offenkettige Struktur wie (5c) entsteht. Gegen (5a) spricht schließlich der Befund, daß im Massenspektrum von (5) das Molekülsignal als Basislinie erscheint, woraus auf eine erstaunliche Stabilität von (5) zu schließen ist.

Eine Klärung der Struktur- und Bindungsverhältnisse soll eine in Angriff genommene Röntgen-Strukturanalyse bringen.

Arbeitsvorschrift:

7.32 g (20.0 mmol) (1) werden in 60 ml n-Pentan gelöst und unter Rühren mit 1.84 g (10 mmol) S_4N_4 vereinigt.

a) Nach 6 h filtriert man das entstandene (3) ab [Ausbeute ca. 38 %, $F_p = 140^\circ C$ (Zers.)], engt das Filtrat ein und destilliert (4) im Vakuum (Ausbeute 49 %, $K_p = 113^\circ C / 10^{-3}$ Torr).

b) Nach 6 h gibt man 10 ml Isopropanol hinzu, röhrt 3 h und engt im Vakuum vollständig ein. Der Rückstand wird zweimal in 50 ml n-Pentan aufgenommen, heiß filtriert und das Filtrat auf $-78^\circ C$ abgekühlt, wobei (5) auskristallisiert (Ausbeute 37 %, $F_p = 104^\circ C$).

Eingegangen am 18. August 1976 [Z 535]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52111-28-1; (2): 39586-10-2; (3a): 60363-68-0; (3b): 60363-69-1; (4a): 60363-70-4; (4b): 60363-71-5; (5a): 60363-72-6; (5b): 60363-73-7; ^{31}P : 7723-14-0; ^{13}C : 14762-74-4.

- [1] 75. Mitteilung zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen. – 74. Mitteilung: R. Appel u. M. Halstenberg, J. Organomet. Chem. 116, C 13 (1976).
- [2] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 85, 586 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 585 (1973); O. J. Scherer u. N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974).
- [3] R. Appel u. M. Halstenberg, Angew. Chem. 87, 810, 810 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 768, 769 (1975). – Ähnlich wie Schwefelimidreagieren Schwefeldiimide mit (1): R. Appel u. M. Halstenberg, unveröffentlicht.
- [4] R. Appel, M. Montenarh u. I. Ruppert, Chem. Ber. 108, 582 (1975).
- [5] W. Lidy, W. Sundermeyer u. W. Verbeek, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 228 (1974).
- [6] W. J. Middleton, J. Am. Chem. Soc. 88, 3842 (1966).

Elektronenstruktur von Tri-*tert*-butylcyclopropenyl^[1]

Von Kurt Schreiner und Armin Berndt^[*]

Quantenmechanisch ergibt sich für die Elektronenstruktur des Cyclopropenyl-Radikals je nach Rechenverfahren aromatischer, antiaromatischer oder σ -Charakter^[2]. Durch Belichtung von Di-*tert*-butylperoxid in Cyclopropen wurde ein Radikal erhalten^[3], dessen g-Faktor mit 2.0061 außerhalb des für Kohlenstoff-Radikale ohne Heteroatome charakteristischen Bereichs (2.0025 ± 0.0005) liegt. Selbst wenn es sich um das gewünschte Cyclopropenyl-Radikal handeln sollte, könnte anhand der gefundenen Protonen-Kopplungskonstante $a^H = 13.5$ G für drei äquivalente Protonen nicht zwischen den Strukturen (1a) (aromatics π -Radikal) und (2a) (rasches Gleichgewicht energetisch äquivalenter σ -Radikale) entschieden werden, da für beide Radikale a^H -Werte von ca. 10 G zu erwarten sind^[4].

Eindeutig lassen sich π - und σ -Radikale anhand ihrer ^{13}C -ESR-Kopplungskonstanten unterscheiden, da der endliche s-

[*] Prof. Dr. A. Berndt und Dr. K. Schreiner
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg