

IR- und ^1H -NMR-Analysen zeigen ausschließlich Phenylgruppen. Das Massenspektrum des tiefvioletten (4) zeigt sowohl das Molekülsignal als auch charakteristische Ionen der Liganden bei $m/e = 1184$ [$\text{C}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5)_{12}\text{Ni}_2$], 446 [$\text{C}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{H}$], 356 [$\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4$], 268 [$\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{H}$].

Die Struktur von (4) konnte durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden^[3]. Zelldaten: $a = 13.253(1)$, $b = 21.310(1)$, $c = 23.4775(6)$ Å, Raumgruppe $\text{P}2_1\text{2}_1\text{2}_1$, $Z = 4$, $R = 0.075$ für 4473 Reflexe, davon 1378 unbeobachtet ($I \leq 2\sigma I$). Das Molekül (siehe Abb. 1 und 2) enthält zwei ungleichartige Nickel-Atome, von denen das eine (Ni-2) an Pentaphenylcyclopentadien, das andere (Ni-1) an eine Tetraphenylcyclobutadien-Einheit komplexiert ist. Ni-1 ist mit Ni-2 durch eine 1,2,3-Triphenylallyl-Einheit verbrückt. Diese haftet als π -Allyl-Gruppierung am Ni-1^[4] und ist durch zwei σ -Bindungen an Ni-2 gebunden. Der Abstand (Ni-2)–(C-6) beträgt 2.44(2) Å. Beide Nickel-Atome erreichen durch eine zusätzliche Ni–Ni-Einfachbindung^[5] eine stabile 18-Elektronenkonfiguration. Damit zeichnet sich (4) sowohl durch einen ungewöhnlichen Entstehungsweg als auch durch eine bemerkenswerte Struktur aus, in der drei verschiedenenartige olefinische Liganden an ein Ni–Ni-System gebunden sind und die verbindende C_3 -Einheit sowohl σ - als auch π -Bindungen eingeht.

Ob die in (4) vorliegenden $\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ - und $\text{C}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ -Einheiten als Folge einer Dichotomie^[6] aus der $\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ -Gruppe des Al-Fünfringes (1) entstanden sind, kann noch nicht entschieden werden.

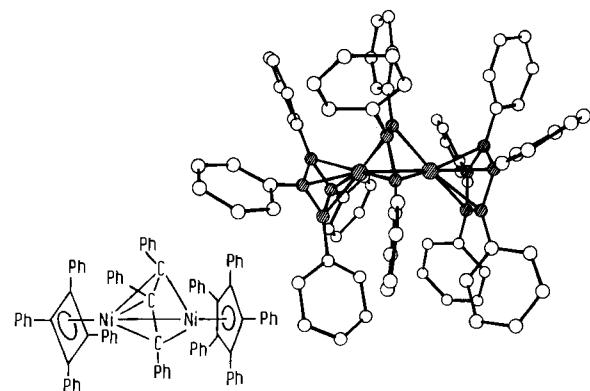


Abb. 1. Vollständige Molekülstruktur von (4).

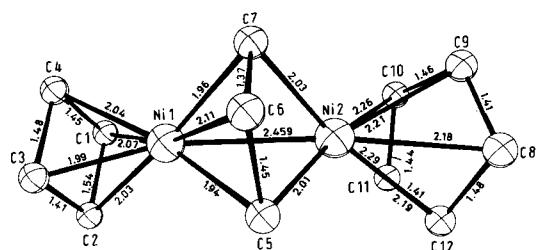


Abb. 2. Molekülstruktur von (4) und Numerierung der Atome. Die 12 Phenylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber fortgelassen worden.

Elementar- und MS-Analysen von (5) lassen den Schluß zu, daß es sich um eine Verbindung handelt, in der zwei $\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ -Einheiten an ein Nickel-Atom gebunden sind, d. h. daß möglicherweise ein Derivat des bisher noch unbekannten Bis(cyclobutadien)nickel vorliegt. Weitere Untersuchungen und insbesondere eine Röntgenstrukturanalyse sollen hierfür den Beweis erbringen.

Arbeitsvorschrift

Eine Suspension aus 4.83 g (9.0 mmol) $\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Al}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (1) und 73 mg (10.5 mmol) Li-Pulver in 350 ml was-

serfreiem Diethylether wird 4 Tage bei 20°C gerührt. Die dabei entstandene rote Mischung wird filtriert und das Filtrat bei –10°C mit 1.0 g (4.6 mmol) NiBr_2 umgesetzt. Unter Rühren läßt man die Temperatur auf 20°C ansteigen. Nach einer Verweilzeit von ca. 48 h wird ein grauer Niederschlag abfiltriert (ca. 0.4 g). Aus dem intensiv grünen Filtrat werden durch fraktionierende Kristallisation erhalten: 0.15 g (4.2%) (5), blaue Kristalle, $\text{Fp} > 300^\circ\text{C}$, und 0.19 g (7%) (4), $\text{Fp} = 270^\circ\text{C}$ (Zers.). Die Ausbeuten sind auf NiBr_2 bezogen.

Eingegangen am 22. Dezember 1976 [Z 631]

- [1] H. Hoberg, R. Krause-Göing, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [2] H. Hoberg, R. Krause-Göing, noch unveröffentlicht.
- [3] Zur Datensammlung und rechnerischen Bearbeitung siehe u.a.: D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, Chem. Ber. 107, 3706 (1974).
- [4] B. L. Barnett, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 77, 407 (1974).
- [5] C. Krüger, Angew. Chem. 81, 708 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 678 (1969); K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, J. Am. Chem. Soc. 98, 74 (1976); B. L. Barnett, C. Krüger, Cryst. Struct. Commun. 2, 85 (1973).
- [6] H. Benn, G. Wilke, D. Henneberg, Angew. Chem. 85, 1052 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 1001 (1973).

Quantitative Felddesorptions-Massenspektrometrie; Verdünnung mit stabilen Isotopen und Kationisierung^[**]

Von W. D. Lehmann und H.-R. Schulten^[*]

Die Felddesorptions-Massenspektrometrie (FD-MS) ist zur qualitativen Analyse polarer organischer und anorganischer Verbindungen herangezogen worden^[1]. Einen Schwerpunkt der FD-Untersuchungen bildet die Bestimmung des Molekülions $[\text{M}]^+$. Durch die Anlagerung eines Kations $[\text{Kat}]^+$ an ein Neutralmolekül M (Kationisierung)^[2] erhält man bei der FD-MS besonders stabile Ionen des Typs $[\text{M} + \text{Kat}]^+$, die zur Molekulargewichtsbestimmung genutzt werden können^[3]. Die quantitative FD-MS, bei der Ionen des Typs $[\text{M}]^+$ verwendet wurden, ist bereits beschrieben worden^[4]. Wir berichten hier über die ersten quantitativen Ergebnisse, die mit der FD-MS unter Anwendung der Kationisierung gewonnen werden konnten.

Die Felddesorptions-Massenspektrometrie ergibt von vielen organischen Verbindungen Spektren, die vorwiegend aus dem Ion $[\text{M}]^+$ oder $[\text{M} + \text{Kat}]^+$ bestehen. Die Methode ist daher für quantitative Bestimmungen besonders geeignet, weil struktursignifikante Fragmente nicht benötigt werden, der störende Einfluß von Probenverunreinigungen vermindert wird und das Moleküliion oder das kationisierte Molekül praktisch den gesamten Ionenstrom trägt, wodurch die größtmögliche Empfindlichkeit erreicht wird.

Nachteilig ist, daß die FD-MS geringere und stärker fluktuierende Ionenströme als die Elektronenstoßionisierung und die chemische Ionisierung liefert. Deshalb wurde die Empfindlichkeit durch Kationisierung mit Alkalimetall-Kationen erhöht, die Genauigkeit durch einen isotopenmarkierten internen Standard verbessert und

[*] Dr. W. D. Lehmann, Dr. H.-R. Schulten^[+]
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Wegelerstraße 12, D-5300 Bonn

[**] Quantitative Felddesorptions-Massenspektrometrie, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. – Als 2. Mitteilung gilt [4].

[+] Korrespondenzautor.

über eine große Zahl repetierender Scans über die $[M + \text{Kat}]^+$ -Gruppe gemittelt.

Abbildung 1 zeigt einen Ausschnitt von fünf Scans bei der quantitativen Bestimmung eines underivatisierten Monosaccharids, Glucose, im Mikrogramm-Maßstab.

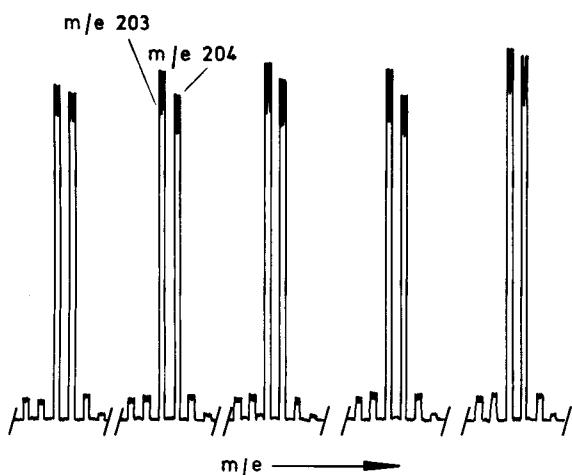


Abb. 1. Fünf Scans aus einer Meßreihe von 105 fortlaufenden FD-Scans über die $[M + \text{Na}]^+$ -Gruppe eines Gemisches von Glucose und $[1-^{13}\text{C}]$ -Glucose (86.7 % ^{13}C) in Gegenwart von Na^+ . Entsprechend der Einwaage betrug das Molverhältnis 1:1.17. Für die Kationisierung wurden Glucose und NaI etwa im Molverhältnis 1:1 in Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit einer Mikroliterspritze auf einen hochtemperaturaktivierten FD-Emitter aufgetragen. Der Emitterheizstrom während der Spektrenaufnahme betrug etwa 10 mA. Die Spektren wurden bei niedriger Auflösung (Plateau-Peaks) durch Variation der Beschleunigungsspannung mit einem Varian MAT 731 Massenspektrometer elektrisch registriert (siehe auch Tabelle 1, Spektrum C).

Der Markierungsgrad des internen Standards $[1-^{13}\text{C}]$ -Glucose wurde durch Vergleich der Anlagerungs-FD-Spektren A und B (Tabelle 1) bestimmt. Unter Berücksichtigung der Intensität des Signals m/e 202 der unmarkierten Glucose errechnet sich, daß C-1 der $[^{13}\text{C}]$ -Glucose 86.7 % ^{13}C enthält.

Tabelle 1. Relative Intensitäten der $[M + \text{Na}]^+$ -Gruppe (Spektren A bis C) und der $[M + \text{H}]^+$ -Gruppe (Spektrum D) im FD-Massenspektrum von Glucose in Gegenwart bzw. Abwesenheit von Na^+ . Zur Aufnahme der Natrium-Anlagerungsspektren wurde die Probe zusammen mit NaI ungefähr im Molverhältnis 1:1 in H_2O gelöst; zur Aufnahme des normalen FD-Massenspektrums wurde reines H_2O als Lösungsmittel verwendet. Die aufgetragenen Probenmengen lagen im Mikrogramm-Bereich.

m/e	202	203	204	205
Relative Intensität [%]				
Spektrum A	2.3	100	8.9	
Spektrum B		17.5	100	6.3
Spektrum C	3.4	100	96.1	7.1
m/e	180	181	182	183
Relative Intensität [%]				
Spektrum D	10.5	100	96.5	9.8

Spektrum A: $[M + \text{Na}]^+$ -Gruppe von Glucose + NaI, 60 fortlaufende Scans, 5 mA Emitterheizstrom.

Spektrum B: $[M + \text{Na}]^+$ -Gruppe von $[1-^{13}\text{C}]$ -Glucose (86.7 % ^{13}C) + NaI, 60 fortlaufende Scans, 10 bis 15 mA Emitterheizstrom.

Spektrum C: $[M + \text{Na}]^+$ -Gruppe einer Mischung von Glucose und $[1-^{13}\text{C}]$ -Glucose (Molverhältnis 1:1.17) + NaI, 105 fortlaufende Scans, 10 bis 15 mA Emitterheizstrom, mittlerer Fehler der Einzelmessung für die relative Intensität von m/e 204: $\pm 7.2\%$; mittlerer Fehler des Mittelwertes: $\pm 0.7\%$ (siehe auch Abb. 1).

Spektrum D: $[M + \text{H}]^+$ -Gruppe einer Mischung von Glucose und $[1-^{13}\text{C}]$ -Glucose (Molverhältnis 1:1.17), 210 fortlaufende Scans, 18 bis 20 mA Emitterheizstrom, mittlerer Fehler der Einzelmessung für die relative Intensität von m/e 182: $\pm 6.8\%$; mittlerer Fehler des Mittelwertes: $\pm 0.47\%$.

Die Verwendung des monoisotopen $[^{23}\text{Na}]^+$ zur Kationisierung vereinfacht die quantitative Auswertung der Spektren erheblich. Die erhaltenen quantitativen Daten werden durch eine Bestimmung der Intensitätsverteilung der $[M + \text{H}]^+$ -Gruppe im normalen Felddesorptions-Verfahren gestützt (Spektrum D, Tabelle 1).

Die Spektren wurden unter der vereinfachenden Annahme ausgewertet, daß nur $[M + \text{Na}]^+$ -bzw. $[M + \text{H}]^+$ -Ionen gebildet werden. Für Spektrum C ($[M + \text{Na}]^+$ -Gruppe) ergab sich ein Molverhältnis von 1:1.184 (Fehler +1.1 %) und für Spektrum D ($[M + \text{H}]^+$ -Gruppe) ein Molverhältnis von 1:1.191 (Fehler +1.7 %).

Bei der quantitativen Bestimmung von Glucose durch Felddesorptions-Massenspektrometrie beträgt der mittlere Fehler der Einzelmessung etwa 7 %. Bei Auswertung von 100 Scans errechnet sich der mittlere Fehler des Mittelwertes zu $\pm 0.7\%$, bei der Registrierung einer höheren Zahl von Scans verringert sich dieser Fehler entsprechend. Isotopeneffekte wurden bei diesen Meßreihen nicht beobachtet. Die Untersuchung zeigt, daß die Felddesorptions-Massenspektrometrie in Verbindung mit der Isotopenverdünnungsmethode für quantitative Analysen eine gute Empfindlichkeit und Genauigkeit besitzt und als aussichtsreiche Methode in der biochemischen und medizinischen Analytik (z. B. pharmakokinetische Untersuchungen) angesehen werden kann.

Eingegangen am 16. Dezember 1976 [Z 632]

- [1] H. D. Beckey, H.-R. Schulten, Angew. Chem. 87, 425 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 403 (1975); H.-R. Schulten, F. W. Röllgen, Angew. Chem. 87, 544 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 561 (1975).
- [2] H.-R. Schulten, H. D. Beckey, Org. Mass Spectrom. 6, 885 (1972); 7, 861 (1973).
- [3] F. W. Röllgen, H.-R. Schulten, Org. Mass Spectrom. 10, 660 (1975); H.-R. Schulten, F. W. Röllgen, ibid. 10, 649 (1975); vgl. H. J. Veith, Angew. Chem. 88, 762 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 695 (1976).
- [4] S. Pfeifer, H. D. Beckey, H.-R. Schulten, Z. Anal. Chem. 284 (1977), im Druck, und dort zitierte Literatur.

Ein neuer Weg zu *anti*-1,2:3,4-Naphthalindioxid; direkte Oxidation von Arenen mit *m*-Chlorperbenzoësäure^[**]

Von K. Ishikawa und G. W. Griffin^[*]

Arenoxide und speziell die mit Arenoxiden verwandten Epoxydole haben vor kurzem als mögliche grundlegende Mutagene und/oder Carcinogene beträchtliche Aufmerksamkeit erregt^[1]. Derartige Metabolite von exogenen aromatischen Kohlenwasserstoffen reagieren mit zelleigenen Nucleophilen und bewirken in vitro maligne Umwandlungen von Zellen. Vogel et al.^[2] gelang vor einiger Zeit die Synthese von Benzoldioxid; seine mögliche biochemische Bedeutung erwies sich, als Borders et al.^[3] kurz danach ein natürlich vorkommendes Antibiotikum mit Benzoldioxid-Partialstruktur fanden.

In Fortsetzung unserer Arbeiten über Arenoxide^[4] und speziell die direkte Epoxidierung polycyclischer Kohlenwasserstoffe^[5] haben wir die Oxidation von Naphthalin (1a) mit *m*-Chlorperbenzoësäure (*m*-CPBA) untersucht. Unter sorgfältig eingehaltenen Bedingungen bei der Synthese und Aufarbeitung gelang die direkte Darstellung und Isolierung von *anti*-

[*] Prof. Dr. G. W. Griffin, Dr. K. Ishikawa
Department of Chemistry, University of New Orleans
Lake Front, New Orleans, Louisiana 70122 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom National Cancer Institute, DHEW, (Grant 1-RO1-CA-18346-01) und von der National Science Foundation (Grant MPS75-14831) unterstützt. Dr. E. Elder und Frau J. Thompson danken wir für ihre Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.