

Abb. 2. Struktur von S_9NH im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Valenz- sowie Torsionswinkel [$^\circ$]: S1-S2 207.4(3), S2-S3 204.2(3), S3-S4 206.6(3), S4-S5 205.2(3), S5-N 167.1(5), N-H 85(13); S2-S1-S2 103.2(2), S1-S2-S3 109.8(1), S2-S3-S4 107.3(1), S3-S4-S5 103.2(1), S4-S5-N 109.3(3), S5-N-S5' 124.0(6), S5-N-H 116(2); S2'-S1-S2-S3 120.9(1), S1-S2-S3-S4 - 86.1(1), S2-S3-S4-S5 119.1(1), S3-S4-S5-N - 81.1(3), S4-S5-N-S5' - 85.0(6).

und S_9NH . Daraus kann man schließen, daß es auch möglich sein sollte, in Analogie zu S_{13} , S_{15} , S_{18} und S_{20} weitere, noch schwefelreichere Imide herzustellen. Da die Chemie der cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen bisher von kleinen Ringgrößen dominiert war, eröffnen die vorgestellten Synthesen auch unter Verwendung anderer Reagenzien den Zugang zu einem neuen Bereich der SN-Chemie.

Experimentelles

S_8NH : 198 mg (0.47 mmol) 1, gelöst in 200 mL Dichlormethan, werden tropfenweise und unter Röhren bei Raumtemperatur mit 2.8 mL einer 0.157 M Lösung von SCl_2 (0.44 mmol) in CH_2Cl_2 versetzt. Nach 30 min wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Kohlendisulfid gelöst und die Lösung bei $-22^\circ C$ 2 h gelagert. Der Niederschlag von $[Cp_2TiCl_2]$ wird abfiltriert, die Lösung nach Zugabe von etwas Kieselgel kurz gerührt und erneut filtriert. Durch Einengen des Filtrats auf ca. 50%, Zugabe von *n*-Hexan bis zur Trübung und Kühlung auf $-22^\circ C$ wird S_8NH ausgefällt. Man kristallisiert aus $CS_2/CHCl_3$ (1/1) um und erhält 41 mg (33% bezogen auf SCl_2/S_8NH).

S_9NH : Die Synthese wird analog zu der von S_8NH mit 350 mg (0.84 mmol) 1, 0.06 mL (0.75 mmol) S_2Cl_2 und 370 mL CH_2Cl_2 durchgeführt. Ausbeute: 123 mg (54% bezogen auf S_2Cl_2).

$S_{11}NH$: Die Synthese wird analog zu der von S_8NH mit 372 mg (0.9 mmol) 1, 197 mg (0.8 mmol) $S_6(CN)_2$ und 390 mL CH_2Cl_2 durchgeführt. Ausbeute: 90.5 mg (31% bezogen auf $S_6(CN)_2$) [17].

Eingegangen am 31. Mai,
ergänzte Fassung am 11. Juli 1996 [Z 9179]

Stichworte: Schwefelverbindungen · Stickstoffverbindungen · Strukturaufklärung

- [1] R. Steudel, *Chem. Unserer Zeit* **1996**, *30*, 226.
- [2] R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *102*, 149; R. Laitinen, P. Pekonen, R. J. Suontamo, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 1.
- [3] CS_{11} -Ring: R. Steudel, V. Münchow, J. Pickardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1594; CS_9 -Ring: N. Takeda, N. Tokitoh, T. Imaikubo, M. Goto, R. Okazaki, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* **1995**, *68*, 2757; CS₇-Ring: W. Lutz, T. Pillings, G. Rihs, H. R. Wasepe, T. Winkler, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5457; CS₆- und CS₅-Ring: F. Fehér, J. Lex, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 103; F. Fehér, K.-H. Linke, *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*, 1485; CS₂-Ring: A. Ishii, T. Akasaka, T. Maruta, J. Nakayama, M. Hoshino, M. Shiro, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 777.
- [4] H.-J. Hecht, R. Reinhardt, R. Steudel, H. Bradaczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *426*, 43.
- [5] H. G. Heal, *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulfur, Nitrogen and Phosphorus*, Academic Press, London, **1980**; T. Chivers in *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Vol. 2 (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby), Academic Press, London, **1987**, S. 793.
- [6] K. Bergemann, M. Kustos, P. Krüger, R. Steudel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1481; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1995**, *34*, 1330.
- [7] R. Steudel, K. Bergemann, J. Buschmann, P. Luget, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2184.

- [8] I. Jibril, S. T. Abu-Orabi, S. A. Klaib, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 189.
- [9] R. Steudel, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 343.
- [10] Zur HPLC-Analyse von Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen siehe: R. Steudel, D. Rosenbauer, *J. Chromatogr.* **1981**, *216*, 399.
- [11] Stationäre Phase: Octadecylsilan (C_{18}), Eluens: Methanol, Fließgeschwindigkeit: 2 mL min^{-1} , Detektion: Absorption bei 254 nm , Totzeit t_0 bestimmt durch Injektion von Methanol/Wasser-Gemisch (80/20, v/v).
- [12] Kristallstrukturdaten für S_8NH : $M_r = 271.50$, orthorhombisch, Raumgruppe Pca_1 (Nr. 29), $Z = 4$, $a = 1273.4(4)$, $b = 806.4(3)$, $c = 841.4(2)$ pm, $V = 864.0(5) \times 10^6$ pm 3 , $\rho_{ber.} = 2.087\text{ g cm}^{-3}$ ($-85^\circ C$), Mo_K , $\lambda = 71.068\text{ pm}$, $\mu = 19.80\text{ cm}^{-1}$. Auf einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit N_2 -Gasstromkühlapparatur wurden bei $T = -85(2)^\circ C$ 2461 Reflexe zwischen $2\theta = 5.1$ und 60.1° im ω -2 θ -Scan gemessen, davon 1345 unabhängige und 1158 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SIR92 [13]) gelöst und bis auf $R = 0.0452$ für die 1158 beobachteten Reflexe verfeinert (SHELXL93 [14]). Kristallstrukturdaten für S_9NH : $M_r = 303.56$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbmm$ (Nr. 62), $Z = 4$, $a = 518.7(1)$, $b = 1325.0(1)$, $c = 1428.7(2)$ pm, $V = 981.9(8) \times 10^6$ pm 3 , $\rho_{ber.} = 2.053\text{ g cm}^{-3}$ ($-150^\circ C$), Mo_K , $\lambda = 71.068\text{ pm}$, $\mu = 19.59\text{ cm}^{-1}$. Auf einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit N_2 -Gasstromkühlapparatur wurden bei $T = -150(2)^\circ C$ 1978 Reflexe zwischen $2\theta = 5.7$ und 55.1° im ω -2 θ -Scan gemessen, davon 629 unabhängige mit $F_o > 4\sigma(F_o)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SIR92 [13]) gelöst und bis auf $R = 0.0571$ für die 629 beobachteten Reflexe verfeinert (SHELXL93 [14]). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstruktureruntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-405497 (S_8NH) und CSD-405274 (S_9NH) angefordert werden.
- [13] A. Altomare, G. Casciaro, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXL93, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1993**.
- [15] Motiv von S_{10} : $+ - + - + - + + -$; siehe: R. Steudel, J. Steidel, R. Reinhardt, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1548.
- [16] Die cyclischen Schwefelimide vom Typ S_nNH können nach der Substitutionsnomenklatur auch als Derivate der Cyclosulfane S_{n+1} (Schwefelhomocyclen) aufgefaßt und dementsprechend als Azacyclosulfane bezeichnet werden, z. B. Azacyclodecasulfan S_9NH .
- [17] Bezuglich weiterer Einzelheiten siehe: K. Bergemann, Dissertation, Technische Universität Berlin, **1996**.

Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrometrie zur Charakterisierung kationischer Chelate**

Jeffery A. Whiteford, Elliot M. Rachlin* und Peter J. Stang*

Professor Michael Hanack zum 65. Geburtstag gewidmet

Die supramolekulare Chemie umfaßt mehrere Teilgebiete: organische Makrocyclen mit kovalenten Bindungen, wasserstoffverbrückte Spezies und Aggregate, die durch Koordination an ein Metallzentrum entstanden sind^[1-4]. Für die Synthese aller dieser Verbindungstypen wurden Selbstorganisationsprozesse als treibende Kraft genutzt^[4-11]. Die Bestimmung der Struktur und relativen Molekülmasse solcher durch Selbstorganisation entstandener Aggregate und Makrocyclen gehört zu den schwierigsten Aufgaben auf diesem Gebiet. Bei allen allgemein angewendeten Methoden wie der Röntgenstrukturanalyse, der Gasphasenosmometrie (VPO für vapor phase osmometry) und der Gelpermeationschromatographie (GPC) gibt es Nachteile

[*] Dr. E. M. Rachlin, Prof. Dr. P. J. Stang, J. A. Whiteford
Department of Chemistry, University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)
Telefax: Int. + 801/581-8433

[**] Wir danken Jun Fan für die Synthese der Quadrate **9** und **10** und Bogdan Olenyuk für die der Quadrate **14** und **15**. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9529093, CHE-9002690) und vom Institutional Funds Committee der University of Utah unterstützt.

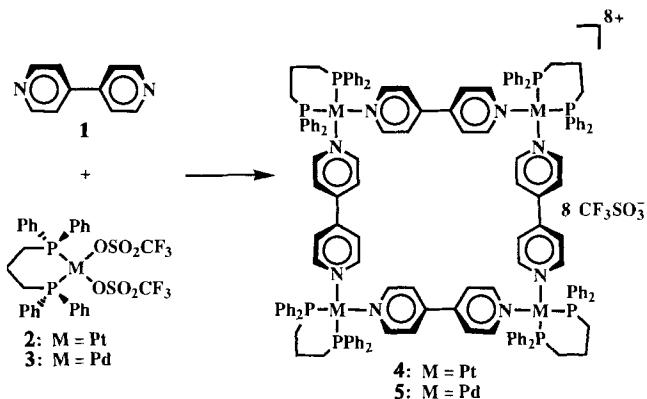
und Einschränkungen^[12, 13], besonders wenn molekulare Aggregate und Makrocyclen, die durch Koordination an ein Metallzentrum entstanden sind, untersucht werden sollen^[4–10]. 1) Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle sind wegen der großen Hohlräume in diesen Systemen oft nur schwierig zu erhalten. Hat man sie doch erhalten, verlieren sie außerdem in der Regel schnell das eingeschlossene Lösungsmittel und zerfallen zu amorphem Material, wenn man sie aus der Mutterlauge herausnimmt^[8]. Und selbst wenn der Einkristall erhalten bleibt, kann eingeschlossenes Lösungsmittel zu Fehlordnungen und demzufolge zu einer unbefriedigenden Strukturlösung (d. h. großen *R*-Werten) führen. 2) Gasphasenosmotrisch bestimmte relative Molekülmassen weichen in der Regel beträchtlich von den berechneten ab, und dieser Fehler wird mit zunehmender relativer Molekülmasse größer^[13]. 3) Die GPC eignet sich gut für große Biomoleküle wie Proteine und Nucleinsäuren sowie für neutrale, lineare Polymere. Bei letzteren erhält man vernünftige Werte für die Molekulargewichtsverteilung^[14]. Leider sind nur wenige Koordinationsverbindungen, metallhaltige Aggregate oder Macrocyclen unter GPC-Bedingungen stabil; außerdem liefert die GPC die besten Ergebnisse für Verbindungen mit relativen Molekülmassen von mehr als 10000.

In jüngerer Zeit wurde gezeigt, daß Elektrospray(ES)-, Fast-Atom-Bombardment(FAB)- und matrixunterstützte Laser-desorptions-Flugzeit(MALDI-TOF)-Massenspektrometrie zur Untersuchung von organischen und anorganischen supramolekularen Verbindungen in Lösung eingesetzt werden können^[12, 15, 16]. So wurden bisher mehrere Typen makrocyclischer Verbindungen massenspektrometrisch charakterisiert: Palladiumcatenane mit dativen Bindungen^[17], das kovalent gebundene Molekül Rapamycin^[18] und durch Selbstorganisation mit Hilfe von H-Brücken entstandene organische Aggregate^[12, 13]. Die ES-Massenspektrometrie wurde zur strukturellen Charakterisierung von Verbindungen eingesetzt, bei denen in einzigartiger Weise Oligoalkinmakrocyclen und Porphyrine zu Multicatenaten mit über 1,10-Phenanthrolineinheiten gebundenen Kupfer(I)-Ionen als Templanen verknüpft sind^[19]. Ob ein Komplex massenspektrometrisch untersucht werden kann, hängt von seiner Stabilität in der Matrix und auf dem Weg durch das Massenspektrometer ab.

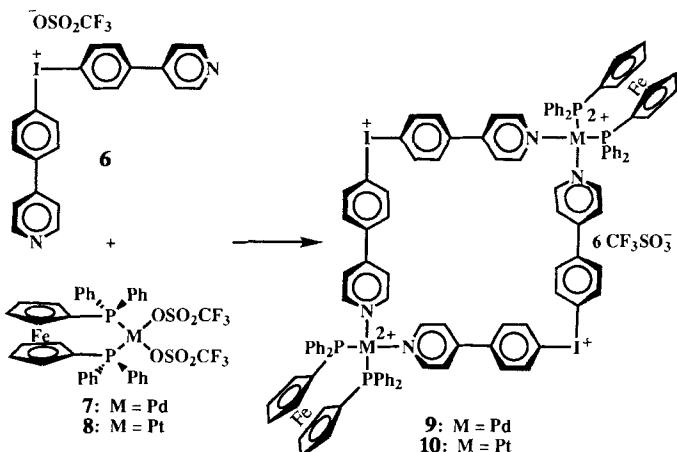
Vierkernige Übergangsmetallkomplexe, die als „molekulare Quadrate“ bezeichnet werden, gehören zu den jüngsten Mitgliedern der Familie supramolekularer Macrocyclen^[4, 7, 8]. Während ein solches Quadrat aus Rhodium und Palladium^[10] sowie eines nur aus Silicium^[15] bereits massenspektrometrisch untersucht wurden, gibt es noch keine Massenspektren von Platin-Palladium-, Platin-Iod- und Palladium-Iod-Quadraten. Die ES-Massenspektrometrie hat sich für die Untersuchung metallorganischer Verbindungen als besonders nützlich erwiesen^[20] und hat Vorteile beim Studium von Proteinen und höhermolekularen Komplexen mit Kupfer in höheren Oxidationsstufen^[21]. Die molekularen Quadrate haben sich jedoch bei den gängigen massenspektrometrischen Methoden wie der ES-Massenspektrometrie sowohl in protischen als auch in aprotischen Lösungsmitteln als nur wenig stabil erwiesen. Dies ist wahrscheinlich auf die Labilität der Metall-Ligand-Bindungen, die für die Cyclisierung genutzt werden, zurückzuführen. Eine ES-massenspektrometrische Trennung nach Ladungszuständen gelang zwar, eine Auflösung des Isotopenmusters aber war mit dem verwendeten Dreifachquadrupolmassenspektrometer, das nur einen begrenzten *m/z*-Meßbereich aufwies, nicht möglich. Dies gelang jedoch mit einem ESI-FTICR-System (electrospray-ionisation Fourier transform ion cyclotron resonance), wodurch die Ladungen der beobachteten Fragmente verifiziert wurden.

Typischerweise fragmentieren molekulare Quadrate vom Typ **4**, **5**, die nur durch koordinative Bindungen zu Metallzentren zusammengehalten werden (siehe Schema 1), durch sukzessives Abspalten der chelatisierten Metallzentren an den Ecken und nachfolgenden Verlust der Bipyridinliganden. Molekulare Quadrate mit σ-Bindungen an einem Teil der Quadrat-ecken (siehe Schemata 2–4) neigen zur Fragmentierung an den dativen Bindungen. Obwohl die ES-Massenspektrometrie bisher bei der Untersuchung molekularer Quadrate in Lösung nicht erfolgreich eingesetzt werden konnte, ist anzunehmen, daß diese Technik durch Weiterentwicklung doch noch zu einer Methode wird, die zur Charakterisierung von durch Selbstorganisation entstandenen molekularen Quadraten geeignet ist.

Wir berichten hier über den Einsatz der FAB-Massenspektrometrie zur Charakterisierung vierkerner, durch Selbstorganisation in Lösung entstandener, kationischer Chelate. Dabei konnten unter anderem die Isotopenmuster der Verbindungen **4**, **5**, **9**, **10**, **14**, **15**, **17** und **18** ermittelt werden. Die Ladung eines Fragments oder Aggregats wird normalerweise aus dem Abstand des Hauptpeaks von den kleineren Peaks des zugehörigen Isotopenmusters ermittelt. So beträgt bei einem doppelt geladenen Ion dieser Abstand 0.5, bei einem einfach geladenen Ion dagegen 1.0 *m/z*-Einheiten. Man benötigt daher für die Identifizierung der Fragmente eine sehr gute Auflösung. Diese erreichten wir mit der hier beschriebenen Methode (Einzelheiten siehe Experimentelles).



Schema 1. Synthese von Pt₄- und Pd₄-Quadraten, an deren Ecken ausschließlich koordinative Bindungen bestehen.



Schema 2. Synthese von PtI₂- und PdI₂-Quadraten, bei denen zwei Ecken durch kovalente Bindungen gebildet werden.

Bei dem durch koordinative Bindungen zu den Metallzentren gebildeten Quadrat **4**, das aus **1** und **2** zugänglich war (Schema 1), wurden der $M - \text{OTf}$ -Peak ($m/z = 4097.0$) und der Peak für das Eckfragment ($m/z = 607.0$) beobachtet (Tabelle 1). Ebenso wurden bei dem analog aus **1** und **3** zugänglichen Quadrat **5** der $M - \text{OTf}$ -Peak ($m/z = 3740.0$) und der Peak für das Eckfragment ($m/z = 518.0$) beobachtet. In beiden Fällen sind die schweren Fragment-Ionen, wie die Isotopenmuster mit einem Peakabstand von $1.0 m/z$ -Einheiten zeigen, einfach positiv geladen.

Auch im Massenspektrum des aus **6** und **7** hergestellten Quadrats **9** (Schema 2) trat ein Peak auf, dessen m/z -Wert (2937.8) mit dem für ein $M - \text{OTf}$ -Ion berechneten übereinstimmt (Tabelle 1). Dabei ist es wichtig festzustellen, daß das berechnete und das gemessene Isotopenmuster des $M - \text{OTf}$ -Fragments von **9** hervorragend übereinstimmen und die Isotopenpeaks den erwarteten Abstand von $1.0 m/z$ -Einheiten aufweisen. Bei **9** trat auch der $M - 2\text{OTf}$ -Peak mit einem m/z -Wert von 1393.8 auf. Die weitere Fragmentierung lieferte das monomere Iodonium-fragment **6 - OTf** ($m/z = 435.1$) sowie das Ferrocenyldiy-Eckfragment **7 - 2OTf** ($m/z = 660.2$). Bei beiden Fragment-Ionen waren gemessener m/z -Wert und Isotopenmuster mit den berechneten Werten in Einklang (Tabelle 1). Auch das Quadrat **10**, das analog zu **9** aus **6** und **8** zugänglich ist, zeigte im FAB-Massenspektrum den $M - \text{OTf}$ -Peak ($m/z = 3115.4$), dessen Isotopenpeaks den erwarteten Abstand von $1.0 m/z$ -Einheiten hatten. Ein weiterer Beleg für das Vorliegen dieser Spezies war die gute Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Isotopenmuster (Abb. 1). Ladungsverteilung, Isotopenmuster und m/z -Wert des Basispeaks belegen unmittelbar die Existenz dieser Verbindung (**10 - OTf**) in Lösung. Die verschiedenen Makrocyclen zeigten unter FAB-MS-Bedingungen unterschiedliche Stabilitäten; Während bei **9** Peaks für $M - 2\text{OTf}$ und für

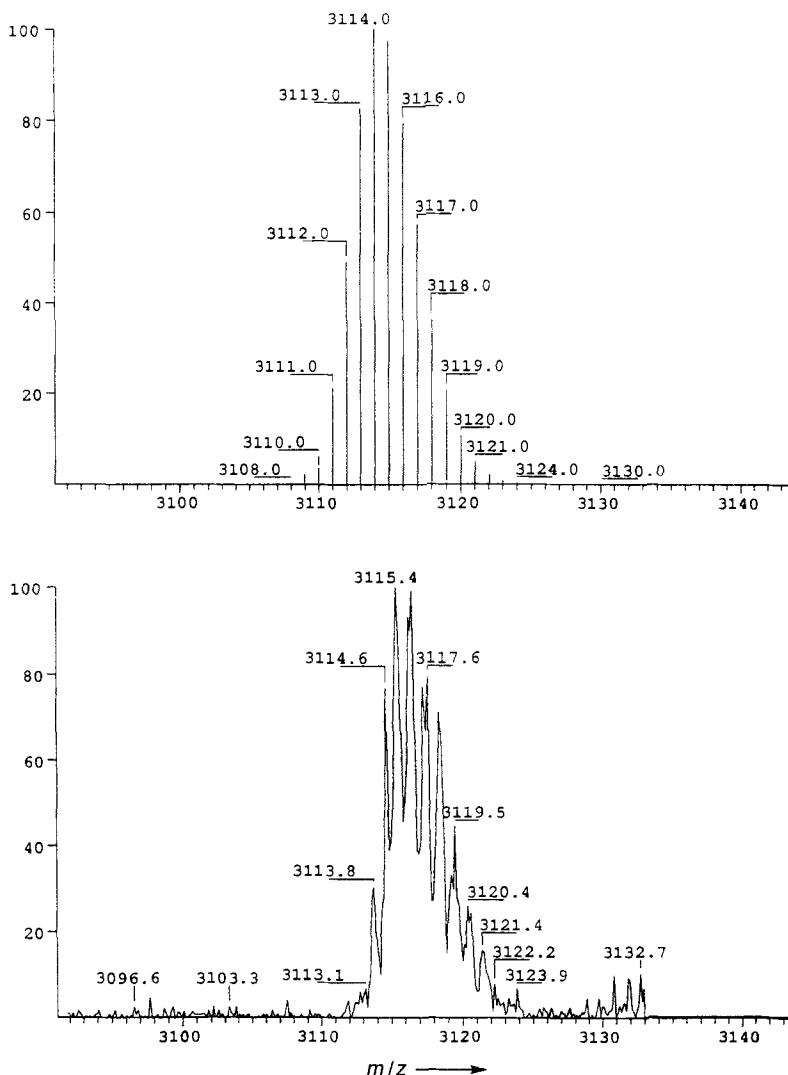


Abb. 1. Berechnetes (oben) und gemessenes (unten) Isotopenmuster des $M - \text{OTf}$ -Peaks von **10**.

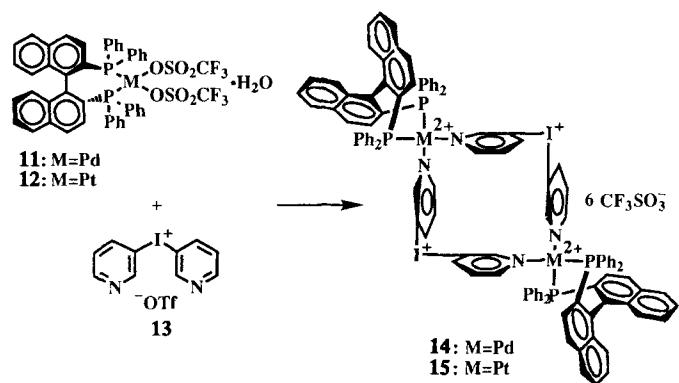
Tabelle 1. In den FAB-Massenspektren der Verbindungen **4**–**6**, **9**, **10** und **14**–**18** identifizierte Fragment-Ionen [a].

Verb.	m/z	beobachtetes Fragment	Zusammen-setzung	berechneter Basispeak
4	4097.0	4 - OTf	$\text{C}_{155}\text{H}_{116}\text{P}_8\text{N}_8\text{F}_{21}\text{S}_{10}\text{O}_{21}\text{Pt}_4$	4097.4
4	607.0	2 - 2OTf	$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{P}_2\text{Pt}$	607.1
5	3740.0	5 - OTf	$\text{C}_{155}\text{H}_{136}\text{P}_8\text{N}_8\text{F}_{21}\text{S}_{10}\text{O}_{21}\text{Pd}_4$	3743.2
5	518.0	3 - 2OTf	$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{P}_2\text{Pd}$	518.1
6	435.1	6 - OTf	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{I}_2\text{N}_2$	435.0
9	2937.8	9 - OTf	$\text{C}_{117}\text{H}_{88}\text{P}_4\text{N}_4\text{F}_{15}\text{S}_{5}\text{O}_{15}\text{Pd}_1\text{I}_2\text{Fe}_2$	2936.8
9	1393.8	9 - 2OTf	$\text{C}_{116}\text{H}_{88}\text{P}_4\text{N}_4\text{F}_{15}\text{S}_{4}\text{O}_{12}\text{Pd}_2\text{I}_2\text{Fe}_2$	1393.6
9	660.2	7 - 2OTf	$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{PdFe}$	660.0
9	435.1	6 - OTf	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{I}_2\text{N}_2$	435.0
10	3115.4	10 - OTf	$\text{C}_{117}\text{H}_{88}\text{P}_4\text{N}_4\text{F}_{15}\text{S}_{5}\text{O}_{15}\text{Pt}_1\text{I}_2\text{Fe}_2$	3114.0
10	435.1	6 - OTf	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{I}_2\text{N}_2$	435.0
14	2770.0	14 - OTf	$\text{C}_{113}\text{H}_{80}\text{P}_4\text{N}_4\text{F}_{15}\text{S}_{5}\text{O}_{15}\text{I}_2\text{Pd}_2$	2768.9
14	728.7	11 - 2OTf	$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{Pd}$	728.1
14	255.0	13 - OTf	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{I}$	255.0
15	1397.8	15 - 2OTf	$\text{C}_{112}\text{H}_{80}\text{P}_4\text{N}_4\text{F}_{15}\text{S}_{4}\text{O}_{12}\text{I}_2\text{Pt}_2$	1398.0
15	817.7	12 - 2OTf	$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{Pt}$	817.2
15	255.2	13 - OTf	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{I}$	255.0
16	812.2	16 + H	$\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{P}_2\text{N}_2\text{Pt}$	812.2
17	1569.3	17 - 2OTf	$\text{C}_{138}\text{H}_{120}\text{P}_4\text{N}_4\text{F}_{6}\text{S}_6\text{O}_6\text{Pt}_4$	1569.1
17	812.2	16 + H	$\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{P}_2\text{N}_2\text{Pt}$	812.2
18	812.2	16 + H	$\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{P}_2\text{N}_2\text{Pt}$	812.2

[a] OTf = Trifluormethansulfonat.

das monomere Eckfragment **7 - 2OTf** auftraten, fehlten die analogen Signale bei **10**. Dagegen trat das monomere Iodoniumfragment **6 - OTf** sowohl bei **9** als auch bei **10** auf ($m/z = 435.1$).

Das Quadrat **14**, das Produkt aus **11** und **13** (Schema 3), zeigte einen $M - \text{OTf}$ -Peak bei $m/z = 2770.0$; das Isotopenmuster stimmte gut mit dem berechneten überein (Abb. 2). Bei einem vom m/z -Wert her auf das $M - 2\text{OTf}$ -Fragment passen-



Schema 3. Synthese von **14** und **15**, kleineren Quadratanaologen von **9** bzw. **10**.

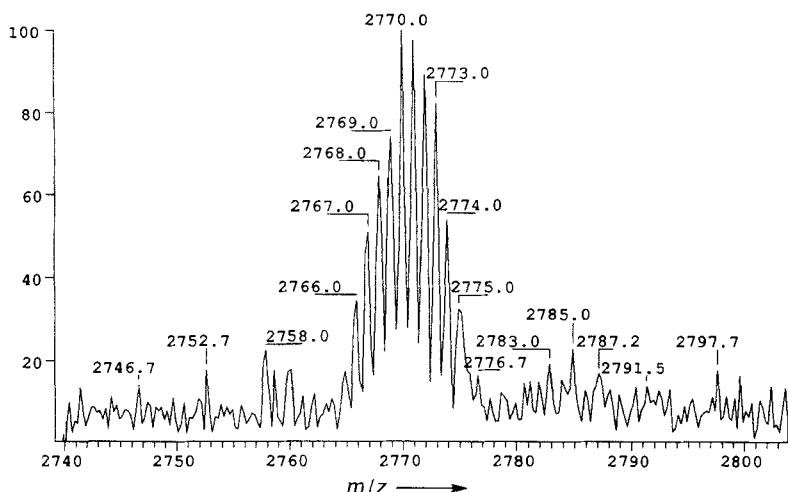
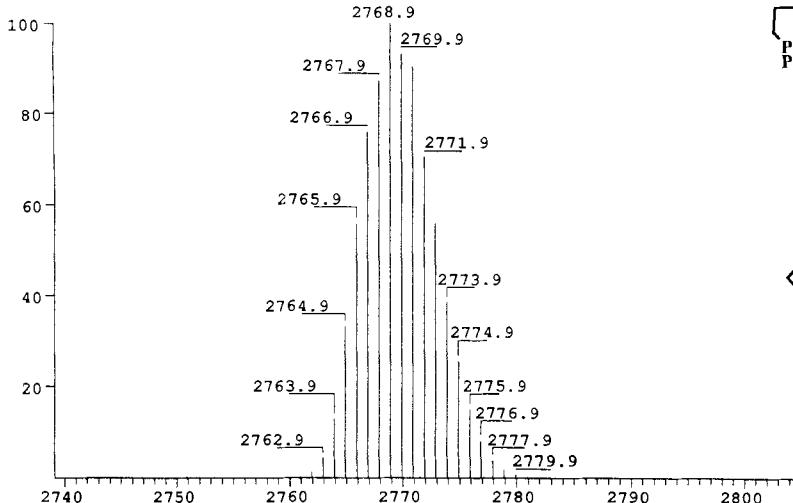
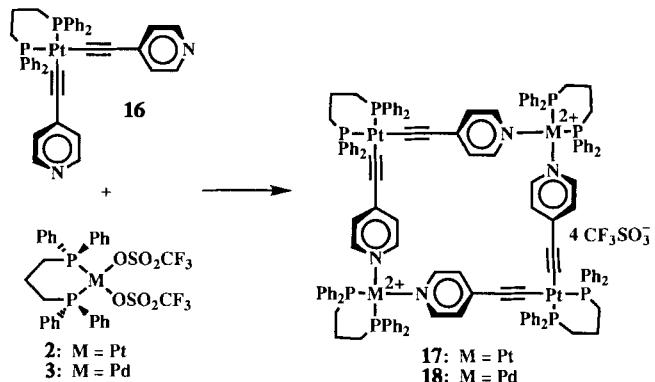


Abb. 2. Berechnetes (oben) und gemessenes (unten) Isotopenmuster des $M - OTf$ -Peaks von 14.

den Peak ergab die nähere Betrachtung des Isotopenmusters, daß das zugehörige Fragment nicht die Ladung $2+$, sondern die Ladung $1+$ aufwies, d. h. das Quadrat 14 war einfach in zwei gleiche Hälften zerfallen. Das analoge Quadrat 15, das aus 13 und dem Pt-Komplex 12 entsteht, dagegen zeigte im FAB-Massenspektrum bei den gleichen Meßbedingungen den $M - 2OTf$ -Peak (1397.8) mit einem Abstand der Isotopenpeaks von $0.5\text{ }m/z$ -Einheiten, nicht aber den $M - OTf$ -Peak, obwohl es in der Matrix ähnlich stabil war wie 14. Die weitere Fragmentierung von 14 und 15 führte zum Palladium- 11 – $2OTf$ bzw. Platin-Phosphanchelat-Eckfragment 12 – $2OTf$ (728.7 bzw. 817.7) und zum zugehörigen monomeren Iodoniumfragment 13 – OTf (255.0 bzw. 255.2; Tabelle 1).

Das nur aus Übergangsmetallionen als Ecken aufgebaute Quadrat 17, das aus dem Bisalkinylkomplex 16 und dem Chelatkomplex 2 entsteht (Schema 4), lieferte den $M - 2OTf$ -Peak



Schema 4. Synthese der Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen aufweisenden Quadrate 17 und 18.

($m/z = 1569.3$), jedoch keinen für das $M - OTf$ -Fragment. Dies kann auf die unterschiedliche Stabilität von 4, 5, 9, 10 und 14 im Vergleich zu 17 in Lösung zurückgeführt werden: Während die gemischten Iodinium-Übergangsmetall-Quadrate 9 und 10 in Lösung einige Tage lang stabil waren, zersetzte sich der Komplex 17 innerhalb von 12 h in der Matrix. Aus dem Isotopenpeakabstand von $0.5\text{ }m/z$ -Einheiten ergab sich für das Fragment von 17 die Ladung $2+$ (Abb. 3). Erwartungsgemäß war beim Quadrat 18, das die geringste Stabilität zeigte, unter den gleichen Meßbedingungen wie bei 4, 5, 9, 10, 14, 15 und 17 als Hauptspezies nur der monomere Platinkomplex 16 in protonierter Form ($m/z = 812.2$) zu beobachten.

Die Monomeren 6 und 16 wurden in ähnlichen Matrices wie die entsprechenden Quadrate FAB-massenspektrometrisch untersucht. Auch bei 6 stimmten berechnete m/z -Werte und Isotopenmuster mit den gemessenen überein. Es traten ein $M - OTf$ -Peak ($m/z = 435.1$), ein Peak für die Abspaltung eines 4-(4-Pyridyl)phenylsubstituenten ($m/z = 282.1$) und ein Peak für diesen abgespaltenen Substituenten ($m/z = 154.2$) auf. Das Monomer 16 lieferte ein ähnliches Spektrum und zeigte den erwarteten $M + H$ -Peak ($m/z = 812.2$), der bei dieser Technik für neutrale, protonierbare (am Pyridin-N-

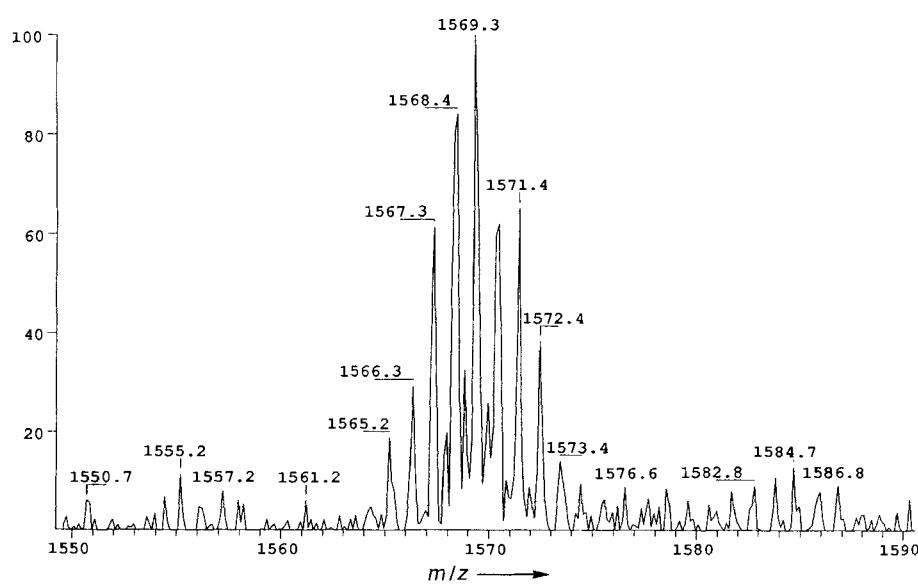


Abb. 3. Gemessenes Isotopenmuster des $M - 2OTf$ -Peaks von 17 (Ladung $2+$).

Atom) Chelat typisch ist. Weiterhin wurde bei **16** Abspaltung von einem und beiden (4-Pyridyl)ethinyl liganden gefunden ($m/z = 709.2$ bzw. 607.3 ; Abb. 4). Berechnete und gefundene Isotopenmuster stimmten vollständig überein (Abb. 5, Tabelle 1).

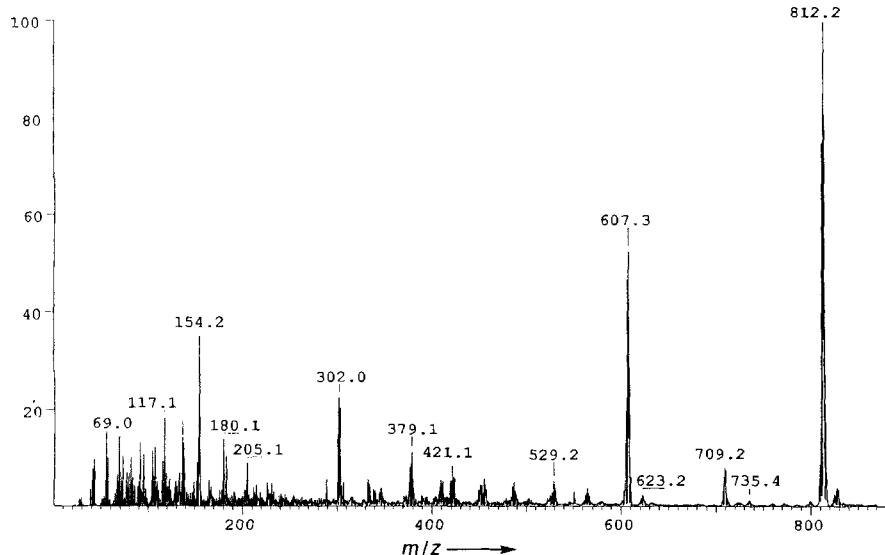


Abb. 4. FAB-Massenspektrum des neutralen, monomeren Chelats **16**.

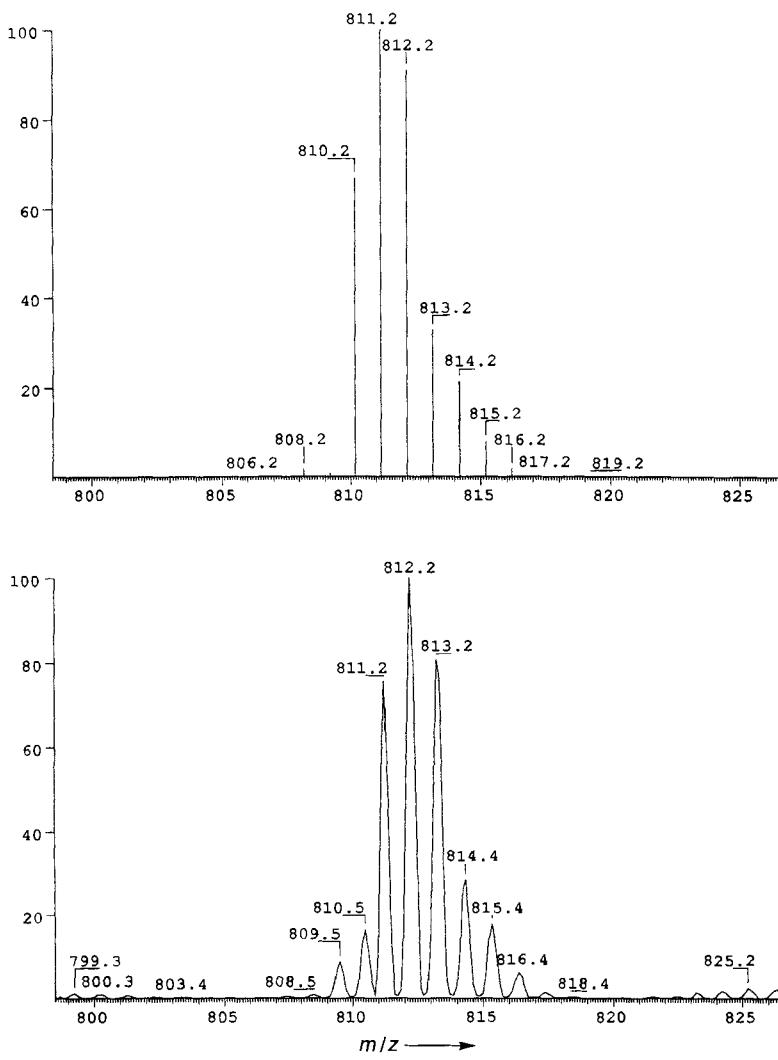


Abb. 5. Berechnetes (oben) und gemessenes (unten) Isotopenmuster des M - bzw. $M + H$ -Peaks von **16**.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß durch Selbstorganisation entstandene, makrocyclische, kationische Chelate in Lösung sowie monomere geladene und neutrale Verbindungen mittels FAB-Massenspektrometrie charakterisiert wurden. Die beobachteten Fragment-Ionen und die mit den berechneten Werten hervorragend übereinstimmenden Isotopenmuster belegen das Vorliegen der tetrameren Makrocyclen. Wie diese Beispiele zeigen, eignet sich die FAB-Massenspektrometrie sehr gut zur zuverlässigen Bestimmung der relativen Molekülmasse von Koordinationsverbindungen und ermöglicht verlässliche Aussagen zu deren Struktur. Besonders beeindruckend ist, daß diese Methode auch bei durch Selbstorganisation entstandenen Makrocyclen mit koordinativen Metall-Ligand-Bindungen anwendbar ist. Wir glauben daher, daß die FAB-Massenspektrometrie bei der Charakterisierung einer Vielzahl von Übergangsmetallkomplexen, einschließlich diskreter supramolekularer Aggregate, besonders im Molekulargewichtsbereich von 300–5000 breite Anwendung finden kann. Von besonderem Wert ist dabei, daß man Informationen zu relativer Molekülmasse und Struktur in Lösung erhält, wo sich die meisten derartigen Aggregate unter Gleichgewichtsbedingungen bilden.

Experimentelles

Die Massenspektren wurden mit einem Finnigan-MAT-95-Massenspektrometer unter Positioniven-FAB-Bedingungen (CsI, 20 keV; Standardsonde von Finnigan) erhalten. 3-Nitrobenzylalkohol in Dichlormethan, Aceton oder Dimethylsulfoxid diente als Matrix, Polypropylenglycol und CsI wurden zur Kalibrierung genutzt. Für optimale Ergebnisse wird ein dünner Film aus Matrix und Probe auf der Targetoberfläche benötigt, damit der Beschuß mit dem CsI-Strahl zu einem gleichmäßigen Einströmen aller Komponenten der Mischung in den Massenanalysator führt. Hierfür müssen Solvens, Substrat und Matrix eine homogene Lösung bilden. Nicht kompatible Matrixsysteme (d. h. heterogene Mischungen) sind am unregelmäßigen Auftreten von Peaks leicht zu erkennen [22]. Für ein Bezugsspektrum zur Kalibrierung des Massenspektrometers wurde der Massenbereich von $m/z = 50$ bis $m/z = 4500$ mit einer wäßrigen CsI-Standardlösung vermessen. Danach wurden mit Hilfe der Kalibrierlösung die Spaltbreiten an einer Auflösung von $m/z > 4500$ angepaßt (Eingangsspalt ca. 165–200, Ausgangsspalt ca. 165–190), und es wurde eine Standardfeineinstellung durchgeführt. Anschließend wurde der Massenbereich von $m/z = 1000$ bis $m/z = 4500$ durchgemessen, um Kalibrierpeaks in der Nähe der für das jeweilige Quadrat erwarteten m/z -Werte zu finden. (Der Massenbereich wurde in Abhängigkeit von der relativen Molekülmasse der untersuchten Verbindung so variiert, daß auch größere Moleküle als das Zielmolekül gefunden und somit Pentamere, Hexamere usw. ausgeschlossen werden konnten.) Im nächsten Schritt wurde der Massenbereich auf $m/z = 50$ bis $m/z = 4500$ ausgedehnt. Die molekularen Quadrate 4, 5 und 18 wurden in Dichlormethan gelöst (0.01 M), die Verbindungen 9, 10, 14 und 15 in Aceton (0.01 M). Danach wurden 0.5 μl 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix mit jeweils 1 μl der Probenlösung gemischt. Die Messung erfolgte anschließend im Massenbereich von $m/z = 1000$ bis $m/z = 4500$, um den $M - \text{OTF}$ -Peak und das Isotopenmuster zu erhalten. Danach wurde zur Ermittlung des vollständigen Fragmentierungsmusters der Meßbereich auf $m/z = 50$ bis $m/z = 4500$ erweitert. Anschließend wurde wieder auf einen Meßbereich von $m/z = 1000$ bis $m/z = 4500$ umgestellt, um den Bereich der $M - 2\text{OTF}$ - und/oder $M - \text{OTF}$ -Ionen genau zu analysieren. Im nächsten Schritt wurde der Meß-

bereich auf $m/z = 2700$ bis $m/z = 4500$ eingegengt, so daß nur der $M - \text{OTf}$ -Peak erfaßt wurde. Für den $M - \text{OTf}$ -Peak wurden 10–15 Einzelmessungen durchgeführt und gemittelt. Für jedes Fragment wurde das Isotopenmuster berechnet und mit dem experimentellen verglichen. Anschließend wurde der Kalibrierstandard zur Überprüfung der Kalibrierung des Spektrometers unter den gleichen Bedingungen wie die Probe vermessen. Die massenspektrometrischen Daten der Proben wurden mit denen des Standards verglichen und programmtechnisch korrigiert. Die Extrapolierung ausgehend vom Spektrum des Standards führte zu m/z -Werten, die innerhalb der Fehlergrenzen mit den vorhergesagten übereinstimmten.

Das Monomer **6** wurde in Dimethylsulfoxid gelöst, das Monomer **16** in Dichlormethan (jeweils 0.01 M), 0.5 μL 3-Nitrobenzylalkohol wurden als Matrix verwendet und mit 1 μL der jeweiligen Monomerlösung gemischt. Die Messung erfolgte im Massenbereich von $m/z = 20$ bis $m/z = 1000$.

Eingegangen am 3. Mai 1996 [Z9095]

Stichworte: Chelate · Iodverbindungen · Komplexe mit Stickstoffliganden · Massenspektrometrie · Supramolekulare Chemie

- [1] Übersichten: a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995; b) *Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: V. Balzani, L. Decola), Kluwer, Dordrecht, 1992.
- [2] V. Katta, S. K. Chowdhury, B. T. Chait, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5348.
- [3] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, J. M. Keith, G. R. Baker, G. H. Escamilla, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 666.
- [4] a) P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273; b) P. J. Stang, D. H. Cao, *ibid.* **1994**, *116*, 4981; c) P. J. Stang, J. A. Whiteford, *Organometallics* **1994**, *13*, 3776.
- [5] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151; M. Fujita, S. Nagao, M. Iida, K. Ogata, K. Ogura, *ibid.* **1993**, *115*, 1574; M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *ibid.* **1990**, *112*, 5645.
- [6] a) H. Rauter, E. C. Hilliger, A. Erxleben, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 616; b) C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313.
- [7] a) P. J. Stang, V. V. Zhdankin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9808; b) A. I. Boldyrev, V. V. Zhdankin, J. Simons, P. J. Stang, *ibid.* **1992**, *114*, 10569.
- [8] a) P. J. Stang, K. Chen, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8793; b) P. J. Stang, K. Chen, *ibid.* **1995**, *117*, 1667.
- [9] P. M. Stricklen, E. J. Voleko, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2494.
- [10] R. V. Slone, D. I. Yoon, R. M. Calhoun, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11813.
- [11] Übersichten: *Monographs in Supramolecular Chemistry 1 and 2* (Hrsg.: J. F. Stoddart), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989 bzw. 1991; *Host-Guest Complex Chemistry/Macrocycles* (Hrsg.: F. Vögtle, E. Weber), Springer, Berlin, 1985; *Inclusion Phenomena and Molecular Recognition* (Hrsg.: J. L. Atwood), Plenum, New York, 1990.; „Molecular Inclusion and Molecular Recognition – Clathrates II“: E. Weber, *Top. Curr. Chem.* **1987**, 149.
- [12] K. C. Russell, E. Leize, A. Van Dorsselaer, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 209.
- [13] X. Cheng, Q. Gao, R. D. Smith, E. E. Simanek, M. Mammen, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2204.
- [14] a) „*Steric Exclusion Liquid Chromatography of Polymers*“: J. Janca, *Chromatogr. Sci. Ser.* **1984**, *25*, 87); b) „*Detection and Data Analysis in Size Exclusion Chromatography*“: H. G. Barth, *ACS Symp. Ser.* **1987**, *352*, 31–41.
- [15] J. H. Small, D. J. McCord, J. Greaves, K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11588.
- [16] E. Leize, A. Van Dorsselaer, R. Krämer, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 990.
- [17] M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature* **1994**, *367*, 720.
- [18] Y.-T. Li, Y.-L. Hsien, J. D. Henion, T. D. Ocain, G. A. Schiehser, B. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7487.
- [19] F. Bitsch, C. O. Dietrich-Buchecker, A.-K. Khémis, J.-P. Sauvage, A. Van Dorsselaer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4023.
- [20] R. Colton, A. D'Agostino, J. C. Traeger, *Mass Spectrom. Rev.* **1995**, *14*, 79.
- [21] M. Przybylski, M. O. Glocker, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 879; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 806.
- [22] *Continuous-Flow Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry* (Hrsg.: R. M. Caprioli), Wiley, West Sussex, 1990, S. 1–9.

Spontane Magnetisierung in einem Schwefelstickstoff-Radikal bei 36 Kelvin**

Arthur J. Banister, Neil Bricklebank, Ian Lavender, Jeremy M. Rawson*, Christopher I. Gregory, Brian K. Tanner, William Clegg, Mark R. J. Elsegood und Fernando Palacio

Das magnetische Verhalten freier organischer Radikale^[1, 2] und besonders die Entwicklung von Materialien mit spontanem Magnetismus oder Ferromagnetismus sind von beträchtlichem Interesse. Bei den wenigen bisher bekannten Radikalen dieses Typs handelt es sich ausschließlich um NO-Radikale^[3–5] mit Magnetisierungstemperaturen von wenigen Kelvin. Wir berichten nun über eine neue Phase von 4-(4-Cyan-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-1,2-dithia-3,5-diazolyl **1**, welches bei der unerwartet hohen Temperatur von 36 K, d.h. oberhalb der Temperatur von flüssigem Helium, als erstes Hauptgruppenradikal spontane Magnetisierung zeigt.

1 gehört zu einer großen Klasse von Dithiadiazolylradikalen^[6], die sich besonders gut für das Studium potentieller „organischer Metalle“ eignen^[7]. Die meisten Dithiadiazolylradikale sind diamagnetisch und dimerisieren im festen Zustand über eine Out-of-plane-Spinpaarungswechselwirkung zwischen Schwefelatomen^[6]. Die Dimerisierungsenergie ist klein und wird auf ca. 35 kJ mol^{-1} geschätzt^[8]. Um Dithiadiazolylradikale mit ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften herzustellen, muß zunächst die Dimerisierung verhindert werden. Dies wurde bei **1** durch die sorgfältige Wahl der Substituenten erreicht, wobei 1) die CN···S-Wechselwirkungen in der Ebene mit der Dimerisierung außerhalb der Ebene konkurrieren und 2) Fluor-Fluor-Abstößungen zwischen den Molekülen das Aufbrechen der dimeren Struktur unterstützen. Die Herstellung von **1** ist bereits beschrieben worden^[9], und es können zwei Polymorphe entstehen. Welches gebildet wird, hängt von den Sublimationsbedingungen ab. Wir haben kürzlich die Struktur^[9] und die magnetischen Eigenschaften der durch sehr schnelle Sublimation (120°C , 10^{-2} Torr) des Rohprodukts **1** erhaltenen α -Phase **α-1** beschrieben. Die Phase ist bei Raumtemperatur paramagnetisch und weist ein effektives magnetisches Moment von $1.60 \mu_\text{B}$ auf, das etwas unter dem für ungepaarte Spins ($S = 1/2$) erwarteten Wert liegt. Bis zu ca. 15 K zeigt sie Curie-Weiss-Verhalten (Weiss-Konstante $\theta = -25$ K), dann tritt mit einer Néel-Temperatur von 8 K weitreichende magnetische Ordnung ein^[9]. Einer Röntgenstrukturanalyse dieser Phase zufolge besteht sie aus Ketten monomerer Radikale in Kopf-Schwanz-Anordnung^[9].

[*] Dr. J. M. Rawson

Department of Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. +1223/336362

Dr. A. J. Banister, Dr. N. Bricklebank, Dr. I. Lavender, Dr. J. M. Rawson
Department of Chemistry, University of Durham
South Road, Durham DH1 3LE (Großbritannien)

Dr. C. I. Gregory, Prof. B. K. Tanner
Department of Physics, University of Durham
South Road, Durham DH1 3LE (Großbritannien)

Prof. W. Clegg, Dr. M. R. J. Elsegood
Department of Chemistry, University of Newcastle
Newcastle upon Tyne NE1 7RU (Großbritannien)

Prof. F. Palacio

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC-Universidad de Zaragoza
(Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde durch die SERC, die Royal Society und die CICYT (Grant-Nr. MAT92-896, MAT94-043) gefördert. Wir danken Dr. C. M. Grant (University of Edinburgh) für weitere magnetische Messungen.