

- 4359; f) M. D. Wittman, J. F. Kandow, R. D. Langeley, D. M. Wyas, W. C. Rose, W. Solomon, N. Zein, *Biochem. Med. Chem. Lett.* **1995**, *5*, 1049–1052; g) K. Toshima, T. Ohta, A. Ohashi, T. Nakamura, M. Nakata, K. Tatsuta, S. Matsumura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4822–4831; h) A. G. Myers, M. Hammond, Y. Wu, J.-N. Xiang, P. M. Harrington, E. Y. Kuo, *ibid.* **1996**, *118*, 10000–10007.
- [6] a) M. Takesita, L. S. Kappen, A. P. Grollman, M. Eisenberg, I. H. Goldberg, *Biochemistry* **1981**, *20*, 7599–7606; b) H. Sugiyama, H. Kawabata, T. Fujiwara, Y. Dannoue, I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5252–5257; c) S. M. Meschwitz, I. H. Goldberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, *88*, 3047–3051; d) B. L. Franc, L. Worth, Jr., D. F. Christner, J. W. Kozarich, J. Stubbe, L. S. Kappen, I. H. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2271–2275.
- [7] a) S. H. Lee, I. H. Goldberg, *Biochemistry* **1989**, *28*, 1019–1026; b) A. Galat, I. H. Goldberg, *Nucleic Acids Res.* **1990**, *18*, 2093–2099; c) Übersichtsartikel über Neocarcinostatin: I. H. Goldberg, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 193–197.
- [8] a) P. A. Wender, M. J. Tebbe, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1419–1434; b) K. Toshima, K. Yanagawa, K. Ohta, T. Kano, M. Nagatara, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1573–1577; c) S. Kawata, T. Oishi, M. Hirama, *ibid.* **1994**, *35*, 4595–4599.
- [9] T. Takahashi, H. Tanaka, H. Yamada, T. Matsumoto, Y. Sugiura, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1946–1949; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1835–1837.
- [10] 7a: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.68$ (d, 1 H, $J = 8.9$ Hz, Ph), 7.94 (d, 1 H, $J = 8.9$ Hz, Ph), 7.80–7.67 (m, 3 H, Ph), 7.61–7.52 (m, 3 H, Ph), 7.39 (ddd, 1 H, $J = 6.9, 6.9, 1.3$ Hz, Ph), 7.17 (d, 1 H, $J = 8.9$ Hz, Ph), 6.14 (d, 1 H, $J = 2.0$ Hz, C12-H), 5.74–5.62 (m, 1 H, C11-H), 5.53, (br. d, 1 H, $J = 5.0$ Hz, C5-H), 5.39 (ddd, 1 H, $J = 16.8, 1.3, 1.3$ Hz, Vinyl), 5.18 (ddd, 1 H, $J = 9.9, 1.3, 1.3$ Hz, Vinyl), 4.52 (d, 1 H, $J = 3.6$ Hz, C10-H), 4.07 (br. d, 1 H, $J = 5.3, 5.0$ Hz, C4-H), 3.00 (d, 1 H, $J = 18.1$ Hz, C8-H), 2.73 (dd, 1 H, $J = 18.1, 1.0$ Hz, C8-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.7, 167.3, 164.5, 137.5, 134.1, 132.1, 131.7, 131.6, 131.1, 130.8, 129.4, 129.1, 129.0, 128.6, 127.9, 125.1, 123.9, 119.8, 119.2, 104.1, 100.2, 98.6, 94.6, 86.8, 86.3, 83.8, 83.4, 69.5, 45.9, 27.7; IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 3414, 2924, 2210, 1722, 1640, 1463, 1283, 1240, 1138, 947, 831 \text{ cm}^{-1}$; FAB-MS: m/z : 563 [$M^+ - \text{H}$].$
- [11] a) K. Takahashi, T. Suzuki, M. Hirama, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4603–4604; b) K. Takahashi, T. Tanaka, T. Suzuki, M. Hirama, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1327–1340.
- [12] 7b: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.01$ (br. d, 1 H, $J = 8.9$ Hz, Ph), 7.89 (d, 1 H, $J = 2.3$ Hz, Ph), 7.81–7.77 (m, 1 H, Ph), 7.67–7.64 (m, 1 H, Ph), 7.56 (ddd, 1 H, $J = 7.6, 7.6, 1.7$ Hz, Ph), 7.51 (ddd, 1 H, $J = 7.6, 7.6, 1.7$ Hz, Ph), 7.00 (d, 1 H, $J = 8.9$ Hz, Ph), 6.86 (br. d, 1 H, $J = 2.3$ Hz, Ph), 6.08 (d, 1 H, $J = 2.3$ Hz, C12-H), 5.68 (dd, 1 H, $J = 3.6, 2.3$ Hz, C11-H), 5.67 (ddd, 1 H, $J = 16.8, 9.9, 5.9$ Hz, Vinyl), 5.53 (br. d, 1 H, $J = 5.3$ Hz, C5-H), 5.39 (br. d, 1 H, $J = 16.8$ Hz, Vinyl), 5.18 (br. d, 1 H, $J = 9.9$ Hz, Vinyl), 4.52 (d, 1 H, $J = 3.6$ Hz, C10-H), 4.40 (br. dd, 1 H, $J = 5.9, 5.3$ Hz, C4-H), 3.84 (s, 1 H, OMe), 2.98 (br. d, 1 H, $J = 17.8$ Hz, C8-H), 2.72 (dd, 1 H, $J = 17.8, 1.3$ Hz, C8-H), 2.56 (s, 1 H, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.1, 169.2, 167.2, 164.0, 159.5, 136.9, 134.6, 134.0, 133.0, 132.2, 131.8, 131.2, 130.6, 130.1, 129.4, 129.2, 127.9, 123.1, 119.8, 116.6, 115.8, 104.3, 103.8, 100.4, 94.8, 87.1, 86.0, 83.7, 83.6, 83.3, 69.5, 55.2, 46.1, 27.4, 20.0; IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} = 3410, 2924, 1724, 1634, 1614, 1464, 1412, 1376, 1283, 1174, 1150, 1119, 991, 955 \text{ cm}^{-1}$; FAB-MS: m/z : 607 [$M^+ - \text{H}$], 631 [$M^+ + \text{Na}$].$
- [13] D. Elbaum, S. L. Schreiber, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1994**, *4*, 309–314.
- [14] F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 440–467.

Imidazol-2-yliden: Herstellung des Carbens und seines Dikations durch Neutralisations-Reionisations- und „Charge-stripping“-Massenspektrometrie**

Graham A. McGibbon, Christoph Heinemann,
David J. Lavorato und Helmut Schwarz*

Professor Zvi Rappoport zum 60. Geburtstag gewidmet

Zahlreiche einfache Moleküle wurden häufig und sorgfältig quantenchemisch untersucht und scheinen uns daher vertraut, obgleich sie bis heute nicht experimentell nachweisbar sind. Eines der bekanntesten Beispiele ist $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$.^[1] Ein aktuelles Beispiel ist Imidazol-2-yliden **1**, von dem sich eine Reihe von Verbindungen ableiten, die in Substanz stabil sind.^[2] Zwar werden Imidazolylidene seit mehr als drei Jahrzehnten untersucht,^[3] doch ist das theoretische Interesse an **1** erst kürzlich gestiegen.^[4] Während sich rechnerische Untersuchungen auf **1** konzentriert haben, sind bis heute sämtliche in der kondensierten Phase nachgewiesenen Aminocarbene^[2, 4d–f, 5] und ähnliche Verbindungen^[4d, 6] an den Stickstoffatomen substituiert. Unsubstituierte Aminocarbene wurden bisher nur in der Gasphase festgestellt,^[7] so wurden die acyclischen Carbene $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}$: und $\text{H}_2\text{N}(\text{HO})\text{C}$: sowie die heterocyclischen Tautomere von Oxazol, Pyridin und Thiazol mit der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS) hergestellt und charakterisiert.^[8] Da die Experimente durchweg in der hochverdünnnten Gasphase durchgeführt werden, bietet sich diese Technik idealerweise zur Identifizierung jener Verbindungen an, die zwar einer intermolekularen Isomerisierung, nicht aber unimolekularen Umlagerungen unterliegen. Dieser Ansatz sollte einen Weg zu **1** und Imidazol-4-yliden **2** bereiten; beide sind durch eine 1,2-Wasserstoffwanderung mit Imidazol **3** verknüpft. Gemäß früherer Rechnungen sollte eine substantielle Barriere sowohl für die Tautomerisierung von **1** zu **3** als auch für die Umlagerung der entsprechenden Radikalkationen vorliegen.^[4h, 9] Ebenso leitet sich aus unseren hybriden Hartree-Fock/Dichte-funktionaltheorie-Rechnungen (Becke3LYP/631G**) eine Barriere von 36 kcal mol⁻¹ für die exotherme (50 kcal mol⁻¹) Isomerisierung **2** → **3** ab, und die offenbar isoenergetischen Ionen **2**⁺ und **3**⁺ werden durch eine Barriere von 56 kcal mol⁻¹ getrennt.^[11] Aus diesen Daten kann geschlossen werden, daß **1** und **2** möglicherweise mit NRMS hergestellt und charakterisiert werden können, vorausgesetzt, es sind geeignete Vorläufer verfügbar (Schema 1).

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. G. A. McGibbon,^[+]
Dr. C. Heinemann^[++]

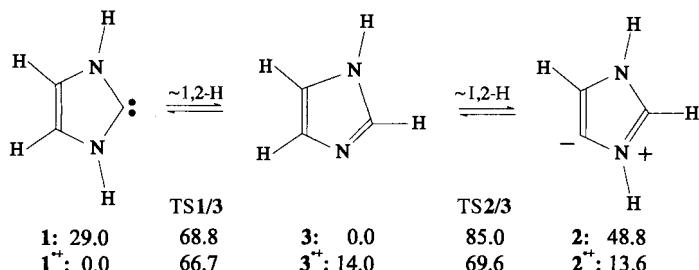
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314-21102

Dr. D. J. Lavorato
Department of Chemistry, McMaster University
1228 Main St. W.
Hamilton, ON, L8S 4M1 (Kanada)

[+] Neue Adresse: Barringer Research Ltd.
1730 Aimco Boulevard
Mississauga, ON, L4W 1V1 (Kanada)

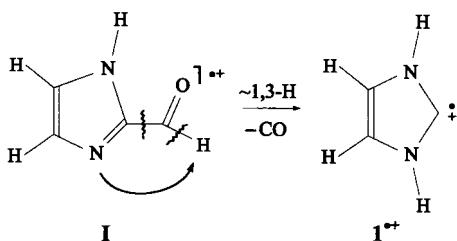
[+++] Neue Adresse: Hoechst AG
D-65926 Frankfurt am Main

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. G. A. M. dankt der NSERC, Kanada, für ein Postdoktorandenstipendium und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Forschungsstipendium. Prof. J. K. Terlouw (McMaster University) und Dr. D. Schröder (TUB) danken wir für die technische Unterstützung.



Schema 1. Berechnete (B3LYP/631G**) relative Energien von neutralem Imidazol-2-yliden 1, Imidazol 3 und Imidazol-4-yliden 2, von den zugehörigen Übergangsstrukturen und den entsprechenden Radikalkationen.

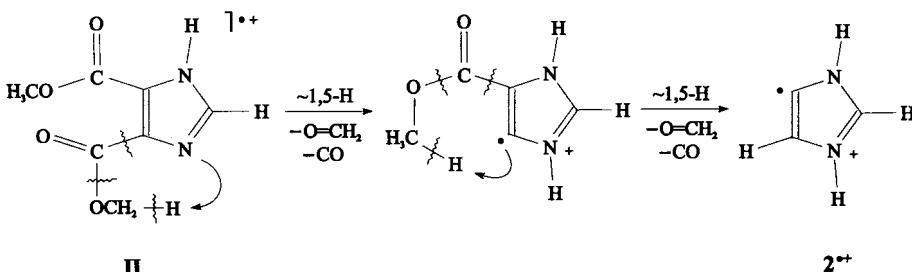
Wir vermuteten, daß Ion **1⁺** in Analogie zu früheren Gasphasensynthesen von Carbenradikalkationen durch dissoziative Elektronenionisierung (EI) eines entsprechend substituierten Imidazols erhalten werden könnte. In der Tat schien der einfach herstellbare Imidazol-2-carboxaldehyd **I** eine gute Wahl zu sein, liefert er doch bei *m/z* 68 (entsprechend $[C_3H_4N_2]^+$) im 70-eV-EI-Massenspektrum ein intensives Signal. Dieses könnte auf **1⁺** zurückzuführen sein, das aus dem Molekülion durch formale 1,3-Wasserstoffwanderung und Decarbonylierung entsteht (Schema 2). Aus dem ionisierten Dimethylester der Imidazol-



Schema 2. Interpretation des Signals bei *m/z* 68 im 70-eV-EI-Massenspektrum von Imidazol-2-carboxaldehyd: Aus dem Molekülion **I** könnte durch formale 1,3-Wasserstoffwanderung und Decarbonylierung **1⁺** entstehen.

4,5-dicarbonsäure **II** könnte **2⁺** über die kompliziertere, in Schema 3 dargestellte Reaktionssequenz entstehen. Die Radikalkationen **3⁺** werden unmittelbar durch EI (70 eV) von Imidazol gebildet und sind massenspektrometrisch ausführlich untersucht worden.^[12] Die hier beschriebenen tandemmassenspektrometrischen Experimente^[13] wurden mit dem VG-Analytical-ZAB-R-Massenspektrometer an der McMaster University^[14] und dem modifizierten VG-ZAB/HF/AMD-Massenspektrometer an der TU Berlin durchgeführt.^[15]

Durch genauen Vergleich des kollisionsinduzierten Dissoziations(CID)-Massenspektrums in Tabelle 1 mit dem Charge-stripping(CS)-Massenspektrum in Tabelle 2 wurde festgestellt,



Schema 3. Mögliche Reaktionssequenz zu **2⁺** ausgehend vom ionisierten Dimethylester **II** der Imidazol-4,5-dicarbonsäure.

Tabelle 1. Daten aus den CID-Massenspektren der aus **I**, **II** und Imidazol hergestellten $[C_3H_4N_2]^+$ -Ionen (*m/z* 68)[a].

Vorläufer Spektrum <i>m/z</i>	I		II		Imidazol	
	CID Intensität	NR/CID	CID Intensität	NR/CID	CID Intensität	NR/CID
42	24	21	1	3	1	3
40	39	32	45	39	52	44
39	10	12	17	13	13	14
38	7	8	10	10	11	10
29	1	3	5	6	1	1
27	8	8	8	10	9	9
26	5	5	3	6	5	6
25	2	3	2	3	2	4
24	1	1	2	2	1	1
16	0	0	2	2	0	0
15	0	1	2	2	0	1
14	1	3	1	2	1	3
13	1	3	1	1	1	3
12	1	1	0	0	1	1

[a] Die auf Signalhöhen basierenden Intensitäten wurden auf $\Sigma = 100$ normiert. Signale, die metastabile Beiträge enthalten, wurden nicht berücksichtigt.

Tabelle 2. Daten aus den Charge-stripping-Massenspektren der aus **I**, **II** und Imidazol hergestellten $[C_3H_4N_2]^+$ -Ionen (*m/z* 68)[a].

Vorläufer Spektrum Dikation (<i>m/z</i>)	I		II		Imidazol	
	CS Intensität	NR/CS[b]	CS Intensität	NR/CS[b]	CS Intensität	NR/CS[b]
68	100	100	100	100	100	94
67	5	40	9	39	33	100
66	2	10	2	5	8	30
CS-Eff.[c]	0.60	0.48	1.11	1.02	0.32	0.17

[a] Relative Häufigkeiten sind von Signalhöhen abgeleitet. [b] NR/CS bezieht sich auf Dikationen, die aus neutralisierten Ionen gebildet wurden. [c] Die Charge-stripping-Effizienz wurde als Verhältnis der Signalhöhen von *m/z* 68 relativ zu 39 im CID-Massenspektrum ermittelt.

daß zwei neue $[C_3H_4N_2]^+$ -Ionen bei *m/z* 68 vorliegen, die sich von Imidazol unterscheiden. Auf den ersten Blick scheinen die CID-Massenspektren nicht sehr stark zu variieren, was angesichts der strukturellen Ähnlichkeit der beiden Isomere und ihrer komplizierten Zerfallsreaktionen^[12] nicht unbedingt überrascht. Allerdings zeichnet sich das Spektrum (a) des Vorläufers **I** durch ein intensives Signal bei *m/z* 42 aus (siehe Abb. 1), das auf die Abspaltung von Acetylen zurückzuführen und daher ein starker Hinweis auf die Carbenionenstruktur von **1⁺** ist. Es wurde früher nachgewiesen, daß dieser Prozeß auch beim sehr ähnlichen Thiazol-2-yliden-Radikalkation stattfindet^[7e] und wir vermuten, daß in unserem Fall das Produkt-Ion das ionisierte Diimid $HN=C=NH^+$ ist. Allerdings konnte dies experimentell nicht nachgewiesen werden, da es sehr schwierig ist, isomere CH_2N_2 -Radikalkationen voneinander zu unterscheiden.^[16] Intensive *m/z*-42-Signale werden bei **2⁺** weder erwartet noch im CID-Massenspektrum festgestellt.

Tatsächlich ähneln sich die Spektren der beiden Vorläufer **II** und Imidazol dahingehend, daß ein nur schwaches Signal bei *m/z* 42 auftritt, und in ihren CID-Massenspektren weisen die anderen Fragmente eine ähnliche relative Häufigkeit auf. Allerdings gibt es einige bemerkenswerte Unterschiede zwischen den beiden Spektren: Ein relativ starkes Fragment signal (5% der totalen CID-Intensität) bei *m/z* 29 und ein schwaches

Signal bei m/z 16 werden nur für Ionen festgestellt, die aus **II** gebildet wurden, was darauf hinweist, daß diese Ionen eine sowohl von $\mathbf{1}^+$ als auch von $\mathbf{3}^+$ verschiedene Struktur haben.

Die Existenz von $\mathbf{1}^+$ und $\mathbf{2}^+$ wird darüber hinaus durch die Daten aus den CS-Massenspektren in Tabelle 2 gestützt. Es treten in allen drei Spektren unterschiedliche Intensitätsverhältnisse für die Dikationen bei m/z 68/67/66 auf, und für beide neuen Ionen gilt im Unterschied zu $\mathbf{3}^+$, daß die CS- sehr viel intensiver als die CID-Signale sind. Die größere CS-Effizienz bei $\mathbf{1}^+$ und insbesondere bei $\mathbf{2}^+$ gegenüber „normalen“ Isomeren ist typisch für Ylide.^[17] Die Unterschiede in den CS- und CID-Spektren der drei Isomere belegen, daß die Ionen $\mathbf{1}^+$ und $\mathbf{2}^+$ nicht ohne weiteres zu $\mathbf{3}^+$ isomerisieren. Da Fragmentierungsmechanismen sogar für das wohlbekannte Ion $\mathbf{3}^+$ immer noch weitgehend spekulativ sind,^[12] verzichten wir auf eine weitergehende Diskussion dieser Unterschiede. Somit können die drei Isomere durch CID- und CS-Massenspektrometrie unterschieden werden, und es muß noch in NRMS-Experimenten die Stabilität der entsprechenden neutralen Verbindungen nachgewiesen werden.^[18]

Wenn die NR-Massenspektren unterscheidbarer Isomere den entsprechenden CID-Massenspektren ähneln und Signale für reionisierte Moleküle („recovery signals“) enthalten, kann unmittelbar geschlossen werden, daß durch Elektronentransfer intermediär erhaltene neutrale stabil sind. Daher ist die Existenz von **1** naheliegend, enthält doch das entsprechende NR-Massenspektrum (Abb. 1 a) sowohl das charakteristische Signal bei m/z

gesetzten Spezies mit m/z 68 untersucht (siehe Abb. 1). Bei dieser Art von Experimenten (NR/CID)^[18] muß ein Multisektoren-Massenspektrometer eingesetzt werden, und es werden hohe Anforderungen an die Empfindlichkeit des Instruments gestellt.^[7, 15]

Die Daten aus den NR/CID- sowie den CID-Massenspektren sind zum besseren Vergleich der m/z -68-Ionen in Tabelle 1 aufgelistet. Insbesondere im Hinblick auf die Schlüsselsignale bei m/z 42 und 29 ähneln sich offensichtlich die jeweiligen NR/CID- und CID-Spektren der drei Ionen. Bei genauer Auswertung der NR/CID-Spektren fällt auf, daß die m/z -40-Signale wegen extensiver Fragmentierung in kleinere Ionen schwächer sind, was die Zunahme der Verteilung interner Energie in den Radikalationen durch NR widerspiegelt.^[17b] Dies ist in Einklang mit der verstärkten Dissoziation der durch Charge-stripping der m/z -68-Ionen erhaltenen Dikationen (siehe NR/CS-Spektren in Tabelle 2). Stellt man diesen Befund in Rechnung, so ist die CS-Effizienz der Recovery-Ionen durchaus ähnlich jener der nicht der NR unterworfenen Ionen. Anhand dieser Tatsachen folgern wir, daß ein signifikanter Teil der neutralen Moleküle **1** und **2** in der Lage ist, im NRMS-Experiment mindestens einige Mikrosekunden, die für die Flugzeit von der Neutralisations- in die Reionisationszelle benötigt werden, strukturell intakt zu überleben. Die Existenz von Imidazol-2-yliden **1** und Imidazol-4-yliden **2** sowie ihren Radikalationen und Dikationen in der Gasphase ist also experimentell durch Tandemmassenspektrometrie belegt worden.

Eingegangen am 30. Dezember 1996 [Z9951]

Stichworte: Carbene · Imidazolylidene · Kationen · Massenspektrometrie

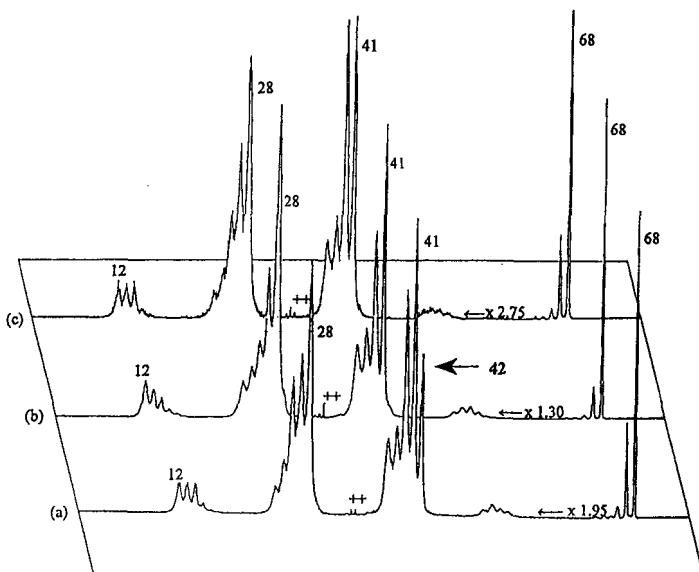


Abb. 1. NR-Massenspektren der m/z -68-Ionen, erhalten aus (a) ionisiertem Imidazol-2-carboxaldehyd **I**, (b) ionisiertem Imidazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester **II** und (c) ionisiertem Imidazol.

42 als auch das Recovery-Signal bei m/z 68, das auf den Hauptprozeß zurückzuführen ist. Die Hinweise auf die Existenz von **2** sind weniger eindeutig, da die relativen Intensitäten im NR- und im CID-Spektrum nicht genau gleich sind. Bemerkenswert ist das ungewöhnliche Signalmuster bei m/z 12–16 und die schwachen, aber dennoch nachweisbaren und informativen Dikationen-Signale in Abbildung 1, die mit ++ gekennzeichnet sind. Die relative Häufigkeit des Dikations bei m/z 68 ist besonders auffällig bei $\mathbf{2}^+$, während das größte Signal bei m/z 67 auf ein Dikation zurückzuführen ist, das aus $\mathbf{3}^+$ entsteht. Um die Existenz von **1** und besonders die von **2** genauer zu prüfen, haben wir das kollisionsinduzierte Dissoziationsverhalten der reioni-

- [1] Übersichtsartikel: J. A. Berson, D. A. Birney, W. P. Dailey, J. F. Liebman in *Modern models of bonding and delocalization* (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, Weinheim, 1987; für Versuche, C_2O_2 massenspektrometrisch zu identifizieren, siehe: D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1995**, 146/147, 183.
- [2] Seit der erstmaligen Isolierung „stabilen“ Carbene (A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361) wurde das Gebiet schnell erweitert; für eine Zusammenfassung der unglaublichen Renaissance dieses Forschungsbereiches siehe: M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 725.
- [3] Übersichtsartikel: a) H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 75; b) R. W. Hoffmann, *ibid.* **1968**, 80, 823 bzw. **1968**, 7, 754; c) J. Hocker, R. Merten, *ibid.* **1972**, 84, 1022 bzw. **1972**, 11, 964; d) M. Driess, H. Grützmacher, *ibid.* **1996**, 108, 900 bzw. **1996**, 35, 829.
- [4] a) R. Gleiter, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5457; b) F. Geijo, F. Lopez-Calahorra, S. Olivella, *S. Heterocycl. Chem.* **1984**, 21, 1785; c) R. Grigg, L. Wallace, J. O. Morley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 51; d) D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4180; e) A. J. Arduengo III, D. A. Dixon, D. A. Harlow, K. K. Kumashiro, C. Lee, W. P. Power, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6361; f) A. J. Arduengo III, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Hermann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *ibid.* **1994**, 116, 6641; g) J. Ciosowski, *Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symp.* **1993**, 27, 309; h) C. Heinemann, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 217, 11; i) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2023; j) C. Boehme, G. Frenking, *ibid.* **1996**, 118, 2039; k) R. R. Sauers, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 149; l) A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann./Reueil.* **1997**, 305.
- [5] a) R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1267; b) A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11027; c) *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4th ed. 1952–Bd. E19b, 1989.
- [6] Nitrene: a) G. Boche, P. Andrews, K. Harms, M. Marsch, K. S. Rangappa, M. Schimeczek, C. Willeke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4925; Fulvalen: b) T. A. Taton, P. Chen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1080; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1011.
- [7] a) G. A. McGibbon, C. A. Kingsmill, J. K. Terlouw, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 222, 129; b) G. A. McGibbon, P. C. Burgers, J. K. Terlouw, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, 136, 191; c) T. Wong, J. Warkentin, J. K. Terlouw, *ibid.* **1990**, 115, 33; d) D. J. Lavorato, J. K. Terlouw, T. Dargel, W. Koch, G. A. McGibbon, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11898; e) G. A. McGibbon, J. Hrušák, D. J. Lavorato, H. Schwarz, J. K. Terlouw, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 232.

- [8] Übersichtsartikel: N. Goldberg, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 347.
- [9] V. Q. Nguyen, F. Turecek, *J. Mass Spectrom.* **1996**, *31*, 1173.
- [10] Gaussian 94 (Revision B.3), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian, Pittsburgh PA, **1995**.
- [11] Nach unseren Rechnungen liefert die Frank-Condon-artige Neutralisation der Radikalkationen die schwingsangeregten Verbindungen 1–3. Allerdings reicht die zugeführte Energie (9.9, 8.7 bzw. 11.9 kcal mol⁻¹) nicht für ihre gegenseitige Umwandlung aus.
- [12] a) J. H. Bowie, R. G. Cooks, S. O. Lawesson, G. Schroll, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 1613; b) R. Hodges, M. Grimmett, *ibid.* **1968**, *21*, 1086; c) K. J. Klebe, J. J. Houte, J. van Thuijl, *Org. Mass Spectrom.* **1971**, *5*, 1101; d) J. van Thuijl, K. J. Klebe, J. J. Houte, *ibid.* **1972**, *6*, 1363; e) G. Bouchoux, Y. Hoppilliard, *ibid.* **1977**, *12*, 196; f) J. Main-Bobo, S. Olesik, W. Gase, T. Baer, A. A. Mommers, J. L. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 106.
- [13] K. L. Busch, G. L. Glish, S. A. McLuckey, *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry, Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH, New York, **1988**.
- [14] Das VG-Analytical-ZAB-R-Massenspektrometer an der McMaster University hat eine Dreisektoren-Konfiguration BEE (B = magnetischer, E = elektrischer Sektor), siehe: H. F. van Garderen, P. J. A. Ruttink, P. C. Burgers, G. A. McGibbon, J. K. Terlouw, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, *121*, 159.
- [15] Das modifizierte VG-ZAB/HF/AMD-Massenspektrometer an der TU Berlin ist ein Viersektoren-Instrument mit einer BEBE-Konfiguration, siehe: a) R. Srinivas, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, *107*, 368; b) C. Schalley, D. Schröder, H. Schwarz, *ibid.* **1996**, *153*, 173.
- [16] B. L. M. van Baar, Dissertation, Universität Utrecht, **1988**, Kap. 1.
- [17] J. L. Holmes, F. P. Lossing, J. K. Terlouw, P. C. Burgers, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2931.
- [18] In den NRMS-Experimenten wurden bei 8 oder 10 keV [C₃H₄N₂]⁺-Ionen (*m/z* 68) massenselektiert (mit B im ZAB-R- oder mit B₁E₁ im ZAB/HF/AMD-Massenspektrometer) und dann in einer imfeldreinen Raum angeordneten Gazelle Neutralisationskollisionen mit *N,N*-Dimethylanilin- oder Xenondampf unterworfen. Anschließend wurden alle verbliebenen Ionen aus dem Molekularstrahl durch Abblendung an einer positiv geladenen Elektrode entfernt, so daß nur noch ein Strahl schneller Neutralteilchen die zweite Kollisionskammer erreichte. Hier erfolgte durch Kollisionen mit Sauerstoffmolekülen die Reionisation. In den NR-Massenspektren wurden die Recovery- und Fragmentionen mit dem nächsten Sektor analysiert (B₂ im ZAB/HF/AMD- oder E₁ im ZAB-R-Massenspektrometer). Alternativ wurden die Recovery-Ionen (*m/z* 68) selektiv durch diesen Sektor und anschließend durch eine weitere mit Sauerstoff gefüllte Kollisionskammer geleitet (70% Transmission). Die dabei entstandenen CID-Produkte wurden anschließend im letzten Sektor analysiert. Die so erhaltenen NR/CID-Massenspektren waren nur für die Spezies charakteristisch, die die Neutralisation und Reionisation überlebt hatten. Massenspektren doppelt geladener Teilchen wurden auf die gleiche Weise erhalten. Vergleichende kollisionsinduzierte Dissoziations- (CID) und Charge-stripping-Experimente wurden mit ausgeschalteter Deflektorelektrode durchgeführt.

oder Rb₃As₁₁) oder die Extraktion von Legierungen (z. B. Sn₉⁴⁻^[13] aus NaSn_{2,5}), zum anderen die direkte Reaktion eines elektropositiven Metalls mit dem Hauptgruppenmetall in einem geeigneten Lösungsmittel. Mit der ersten Methode konnten in der Vergangenheit vor allem durch Corbett Konstitution und Eigenschaften vieler Zintl-Anionen dadurch aufgeklärt werden, daß die Alkalimetall-Gegenionen durch Cryptanden komplexiert und die isolierten Polyanionen in entsprechenden Salzen stabilisiert wurden.^[4] Die zweite Methode ist jedoch die ursprünglichere und geht auf Zintl et al. zurück, der die Reduktion von Metallen mit Natrium in flüssigem NH₃ durch potentiometrische Titrationen verfolgte und dabei Hinweise auf die später nach ihm benannten Polyanionen erhielt.^[5] Die Charakterisierung der aus den Lösungen primär auskristallisierbaren Salze wie [Na(NH₃)_n]₃Sb₃⁷⁻ war jedoch wegen des hohen NH₃-Zersetzungsdampfdrucks über diesen Verbindungen mit den damals verfügbaren Methoden nicht möglich. Wohl auch aus diesem Grund mied man bei späteren Untersuchungen an Zintl-Anionen das für die direkte Reduktion am besten geeignete Lösungsmittel NH₃ und arbeitete vor allem in Ethylendiamin, wodurch automatisch die erste Vorgehensweise in den Vordergrund trat. Es ist allerdings fraglich, ob die so erzielten Erkenntnisse in jedem Fall zur Interpretation der Ergebnisse von Zintl et al. herangezogen werden dürfen; die Verwendung des chelatisierenden Lösungsmittels Ethylendiamin und der Einsatz von Cryptanden sind immerhin ein gravierender Eingriff in das untersuchte System. Zudem sind einige der von Zintl et al. aufgeführten Anionen wie Sb₃⁷⁻ bislang nicht nachgewiesen worden.^[4, 5]

Mit den heute verfügbaren Methoden der Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse sind auch sehr instabile Ammoniakate charakterisierbar;^[6] es lag deshalb nahe, die Produkte der direkten Reaktionsroute in flüssigem NH₃ strukturanalytisch zu untersuchen. Als erstes Beispiel wurden die Reaktionen von Lithium mit rotem Phosphor, grauem Arsen und Antimon gewählt. Lithium hat den besonderen Vorteil, daß es den – im Vergleich zu den Amminkomplexen der anderen Alkalimetallkationen – relativ stabilen Amminkomplex [Li(NH₃)₄]⁺ bildet, der isoelektronisch zum für die Isolierung großer Anionen oft verwendeten Tetramethylammoniumion ist.^[7] Tatsächlich deutet man die Lösung von Lithium in flüssigem NH₃ wohl besser als eine Lösung des „expandierten Metalls“ Li(NH₃)₄,^[8] das durch Oxidation das entsprechende voluminöse Kation bildet und damit dem unbekannten „N(CH₃)₄“ entspricht.

Die Reaktion von Lithium mit rotem Phosphor im Überschuß in flüssigem NH₃ liefert [Li(NH₃)₄]₄P₁₄,^[9] das das von Hönle et al. auf anderem Weg erhaltene P₁₄⁴⁻-Ion^[10] enthält. Die entsprechende Reaktion mit grauem Arsen liefert [Li(NH₃)₄]₃As₇·NH₃,^[11] das das ebenfalls bekannte As₇³⁻-Ion^[12] mit Nortricyclangerüst aufweist. Beide Reaktionen verlaufen quantitativ – wenn das entsprechende Molverhältnis eingehalten wird.

Überraschend ist das Ergebnis der Umsetzung von Lithium mit Antimon: Hier tritt auch bei hohen Antimonüberschüssen nur ein Produkt mit einem Li:Sb-Verhältnis von 1:1 auf. Die Kristallstrukturanalyse^[13] der bei entsprechender Stöchiometrie quantitativ anfallenden, tiefroten Kristalle ergibt die Zusammensetzung Li₂Sb₅·16NH₃ oder – gemäß der strukturellen Funktion der Ammoniakmoleküle – [Li(NH₃)₄]₃[Li₂(NH₃)₂Sb₅]·2NH₃ 1. Die zentralen Baueinheiten sind [Li₂(NH₃)₂Sb₅]³⁻-Ionenkomplexe (Abb. 1), die im Festkörper durch die als Gegenionen fungierenden [Li(NH₃)₄]⁺-Komplexe sowie Kristallammoniak-Moleküle voneinander getrennt werden (Abb. 2). Der Ionenkomplex besteht aus einem neuartigen cyclo-Sb₅⁷⁻-Ion in Envelope-Konformation, das auf beiden Sei-

cyclo-Sb₅⁷⁻: ein hochgeladenes Zintl-Anion, stabilisiert als Ionenkomplex im Ammoniakat [Li(NH₃)₄]₃[Li₂(NH₃)₂Sb₅]·2NH₃

Nikolaus Korber* und Frank Richter

Professor Hans Georg von Schnering gewidmet

Für die Isolierung der als Zintl-Anionen^[11] bekannten homotomaren Polyanionen von Elementen der Gruppen 14–16 gibt es im wesentlichen zwei Vorgehensweisen: zum einen das „Herausschneiden“ vorgebildeter Baugruppen aus kongruent löslichen Festkörperverbindungen (z. B. As₁₁³⁻^[2] aus K₃As₁₁

[*] Dr. N. Korber, Dipl.-Chem. F. Richter
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/735660
E-mail: korber@plumbum.chemie.uni-bonn.de