

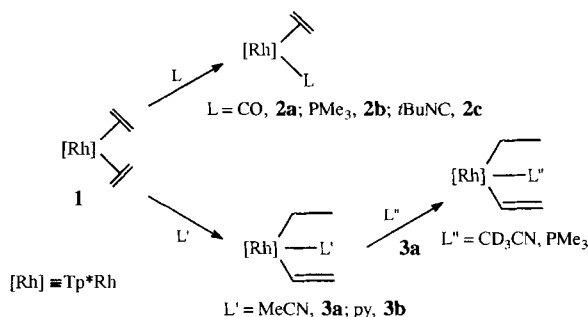
- [4] J. A. M. van Beek, G. van Koten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5010.
- [5] D. M. Grove, G. van Koten, A. H. M. Verschuren, *J. Mol. Catal.* **1988**, *45*, 169.
- [6] H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Org. React.* **1979**, *26*, 1.
- [7] J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 150.
- [8] Nach dieser Überlegung ist es offensichtlich, daß die Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten *n*BuLi **2** in quantitativer Ausbeute ergeben würde (siehe *Experimentelles*).
- [9] Röntgenstrukturdaten von **2**: $C_{38}H_{68}Li_4N_4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.8476(7)$, $b = 16.5638(11)$, $c = 22.3064(12)$ Å, $\beta = 101.525(5)^\circ$, $V = 3927.1(4)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.030$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.5$ cm⁻¹, $Z = 4$, 8946 unabhängige Reflexe ($1.5 < \theta < 27.4$), 3800 mit $F_0 > 4.0\sigma(F_0)$. Enraf-Nonius-CAD4T-Diffraktometer mit rotierender Anode, graphitmonochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71037$ Å, $T = -123^\circ\text{C}$. Lösung durch Direkte Methoden (SHELXS86), Verfeinerung für F^2 mit SHELXL-93, konvergiert bei R_1 (wR_2) = 0.088 (0.242), $w = 1/(\sigma^2(F_o) + (0.1124P)^2)$ für 416 verfeinerte Parameter (anisotrope Temperaturfaktoren für Nichtwasserstoffatome). Wasserstoffatome wurden nach dem Reitermodell eingesetzt (C-H = 0.98 Å). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] Die zwei Benzyl- und die zwei Butylgruppen sind kristallographisch nicht äquivalent, Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich etwas, aber nicht signifikant.
- [11] S. P. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1150.
- [12] M. A. Beno, H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1985**, *4*, 2117.
- [13] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2303.
- [14] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, W. Koch, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 543.
- [15] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501.
- [16] G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 1.
- [17] J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, M. Konijn, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5490.
- [18] H. Köster, D. Thoenes, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 1.
- [19] H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5320.
- [20] Die unter kinetischer Kontrolle gebildeten Zwischenstufen sind eher kleinere Aggregate. Die vierkernigen Lithiumaggregate sind die thermodynamisch stabilste Spezies.
- [21] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 569.
- [22] In dem hier vorliegenden benzylicchen Diaminchelat ist jedoch das $\text{Li}_4\text{Bu}_2(\text{C}\equiv\text{N})_2$ -Aggregat zusätzlich stabilisiert, da die zwei $\text{C}\equiv\text{N}_2$ -Gruppen effektiv die vier Li-Atome überdachen und einen weiteren Angriff durch den freien benzylicchen Diaminliganden verhindern.
- [23] I. C. M. Wehman-Ooyevaar, G. M. Kapteijn, D. M. Grove, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, C1. $\text{CN}_2\text{N}_2 = [\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\cdot 2,6]^-$.
- [24] In nahezu quantitativer Ausbeute durch Reaktion von 1,3-Bis(brom)methyl-2,4,6-trimethylbenzol [**25**] mit vier Äquivalenten Me_2NH erhalten. Charakterisiert durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie GC-MS.
- [25] A. W. van der Made, R. H. van der Made, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1262.
- [26] Ausführliche ¹H-, ¹³C- und ⁶Li-NMR-Daten sind auf Anfrage von den Autoren zu erhalten.

Einfache inter- und intramolekulare C-H-Aktivierung mit Tp^* -Rh-Komplexen: Rh^{I} - oder Rh^{III} -Zwischenstufen?*

Pedro J. Pérez, Manuel L. Poveda und Ernesto Carmona*

An den meisten C-H-Aktivierungen von Arenen durch Rh- oder Ir-Komplexe mit Cyclopentadienyl- oder ähnlichen Liganden sind niedervalente, elektronenreiche Rh^{I} - bzw. Ir^{I} -Zentren als reaktive Zwischenstufen beteiligt^[1, 2]. Jüngere Arbeiten aus unserer Gruppe^[3] und aus der von Bergman^[4] haben gezeigt, daß stärker elektrophile Ir^{III} -Verbindungen zur C-H-Aktivierung unter sehr milden Bedingungen fähig sind. Wie in einem Beispiel von Graham et al.^[5] führte auch in unserem Fall die Verwendung des harten N-Donorliganden Tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)hydroborat (Tp^*), der zudem für das Erzwingen sechsfacher Koordination bekannt ist^[6], zu einer Stabilisierung der Ir^{III} -Oxidationsstufe; zudem ist er beispielsweise auch die Triebkraft für die Umlagerung von $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in das thermodynamisch stabilere Hydrido(vinyl)- Ir^{III} -Isomer $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ^[7]. Wir haben nun den analogen Rh-Komplex $[\text{Tp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ **1** synthetisiert und berichten über erste Untersuchungen, die interessante und unerwartete Reaktivitäten bei der thermischen C-H-Aktivierung ergaben.

In Analogie zu Trofimenkos Synthese des unsubstituierten Tp -Analogons^[8] kann der Komplex **1** durch Reaktion von KTp^* mit $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ in einer Ausbeute von ca. 70 % erhalten werden. In Lösung ist **1** ein konformativ sehr bewegliches Molekül mit einem interessanten Verhalten gegenüber Lewis-Basen: Setzt man **1** in Benzol bei 20°C mit den weichen Donoren CO, PMe_3 oder *t*BuNC um, so führt dies zu einem schnellen Austritt eines der beiden C_2H_4 -Liganden und zur Bildung der Addukte **2** (Schema 1)^[9]. Dagegen erhält man unter denselben Reaktionsbedingungen mit den härteren N-Basen MeCN und Pyridin (py) die Rh^{III} -Komplexe **3** mit einem Ethyl- und einem Vinyliliganden, die aus den ursprünglichen Ethylenliganden ge-



Schema 1. Reaktionen von **1** mit Lewis-Basen.

[*] Prof. Dr. E. Carmona, Dr. M. L. Poveda

Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Ciencia de Materiales
Universidad de Sevilla-Consejo Superior de Investigaciones Científicas
E-41071 Sevilla (Spanien)

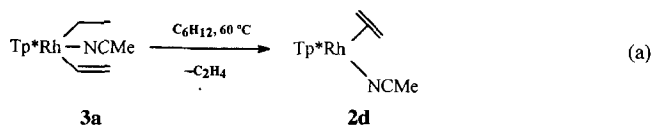
Dr. P. J. Pérez

Departamento de Química y Ciencias de los Materiales
Universidad de Huelva, Spanien

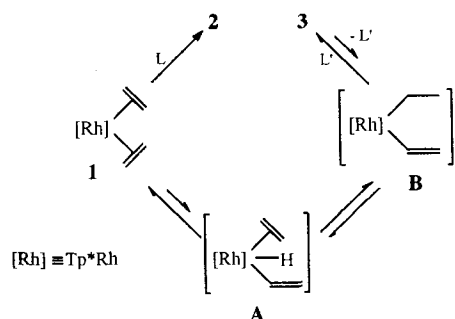
[**] Diese Arbeit wurde durch die Dirección General de Investigación Científica y Técnica, die Junta de Andalucía und die Europäische Union (ERB4050PL920650) gefördert. Wir danken Dr. M. A. Esteruelas (Universidad de Zaragoza, Spanien) für die Bereitstellung der GC/MS-Einrichtung sowie der Universidad de Sevilla für die NMR- und Analytik-Unterstützung. Die Verbindungen **1** und **2b** wurden erstmals von Dr. M. C. Nicasio bzw. Dr. S. Taboada synthetisiert. $\text{Tp}^* = \text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_2)_3$.

bildet wurden. In Verbindung **3a** wird bei 20 °C der MeCN-Ligand leicht durch CD₃CN oder PMe₃ ersetzt (Schema 1).

Von größerer Bedeutung ist die Beobachtung, daß achtstündiges Erhitzen von **3a** auf 60 °C in Cyclohexan zu einem Rh^I-Addukt [**2d**, Gl. (a)] zurückführt. In einer ähnlichen Reaktion erhält man den CO-Komplex **2a** aus dem Rh^{III}-Derivat **3a** bei



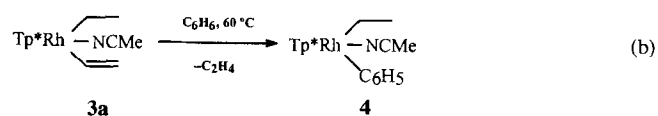
20 °C durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, daß der Bis(ethylen)-Rh^I-Komplex **1** mit dem in nicht meßbaren, aber dennoch kinetisch relevanten Mengen vorliegenden Hydrido(vinyl)-Rh^{III}-Isomer **A** im Gleichgewicht steht und daß bei Raumtemperatur auch die Ethyl(vinyl)-Zwischenstufe **B** ausgehend von **A** zugänglich ist (Schema 2). Die Reaktionen von **1** mit weichen Donoren verlaufen



Schema 2. Mechanismusvorschlag zu den Reaktionen im System **1**, **2** und **3**.

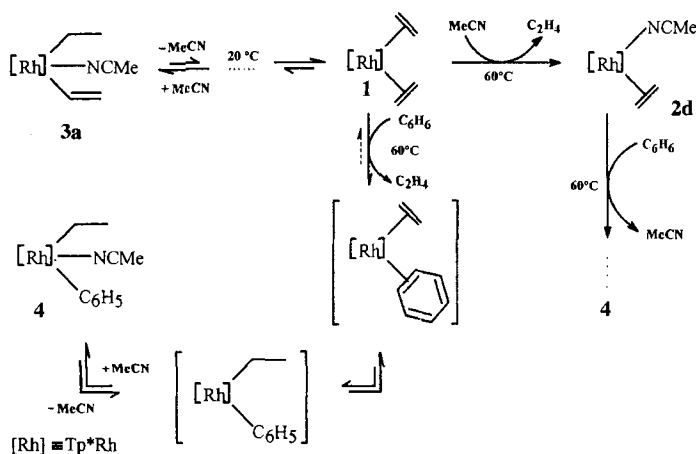
über die Rh^I-Route. Diese scheint bei Raumtemperatur bei härteren Donoren die kinetisch ungünstigere zu sein, und die entsprechenden Reaktionen verlaufen über die alternative Rh^{III}-Route. Da die in Gleichung (a) beschriebene Reaktivität von **3a** darauf schließen läßt, daß die Zwischenstufe **B** auch ausgehend vom Rh^{III}-Addukt erhalten werden könnte, deuten unsere Ergebnisse darauf hin, daß Acetonitril bei 60 °C über die Rh^I-Route einen der beiden C₂H₄-Liganden in **1** verdrängen kann. Man würde so das Rh^I-Addukt **2d** erhalten, das offensichtlich bei der Reaktion von **1** mit MeCN das thermodynamisch stabilere Produkt ist.

Die Labilität des Acetonitrilliganden in **3a** macht diesen Komplex zu einem idealen Kandidaten für intermolekulare C-H-Aktivierungen. Erhitzt man **3a** in Benzol 8 h auf 60 °C, so bildet sich glatt in nahezu quantitativer Ausbeute das Ethyl(phenyl)-Derivat **4** [Gl. (b)]. Verwendet man C₆D₆, so führt dies



zu [D₁₀]-**4**, d. h. sowohl Phenyl- als auch Ethylligand sind vollständig deuteriert. Die Ähnlichkeit der Edukte und Produkte sowie die Beobachtung, daß MeCN im Überschuß die Reaktionsgeschwindigkeit erniedrigt, legen einen Reaktionsmechanismus mit einer Rh^{III}-Zwischenstufe **B** als reaktiver Spezies nahe (Schema 2).

Das GC/MS-Spektrum des bei der Reaktion in C₆D₆ entstandenen gasförmigen Ethylens zeigt eine normale Isotopenverteilung, was deutlich gegen den vorgeschlagenen Mechanismus spricht (siehe unten). Da, wie bereits gezeigt, der Bis(ethylen)-Komplex **1** unter denselben Reaktionsbedingungen ausgehend von **3a** zugänglich ist, nehmen wir an, daß der Ersatz von C₂H₄ durch C₆H₆ in Verbindung **1** zu einer η²-Benzolspezies^[10] führt, in der die C-H-Bindungen aktiviert sind (Schema 3). Die ange-



Schema 3. C-H-Aktivierung durch **3a**.

nommene Reversibilität der C₆H₆-Koordinierung und -Aktivierung wird gestützt durch das Entstehen identischer Produkte (des η⁴-Butadienkomplexes [Tp*Rh(η⁴-C₄H₆)] sowie zweier Nebenprodukte, die bislang noch unvollständig charakterisiert sind) bei der Reaktion von **1** und **4** mit einem großen Überschuß an C₂H₄ bei 60 °C und liefert eine vernünftige Erklärung für die Bildung von [D₁₀]-**4** in C₆D₆ als Lösungsmittel. Es scheint, daß unter den genannten Bedingungen für die C₆H₆-Aktivierung die Rückreaktion des η²-Benzoladdukts zu **1** (Schema 3) nicht meßbar abläuft. Dies erklärt, warum nur C₂H₄ mit normaler Isotopenverteilung bei Verwendung von C₆D₆ gefunden wird. Interessanterweise erhält man **4** auch, wenn **2d** in C₆H₆ erhitzt wird, jedoch ist die Umwandlungsgeschwindigkeit geringer als die von **3a**, so daß **2d** keine Zwischenstufe bei der Aktivierung von C₆H₆ durch **3a** sein kann.

Zusammenfassend konnten wir zeigen: a) Scheinbar einfache Reaktionen am Olefinkomplex **1** verlaufen entweder über eine C₂H₄-Substitution durch den Donor, d. h. am Rh^I-C₂H₄-Komplex, oder über Adduktbildung durch Insertion in eine ungesättigte Rh(H)(C₂H₃)-Spezies, d. h. am Hydrido(vinyl)-Rh^{III}-Isomer. Solch ein Verhalten war unseres Wissens bislang unbekannt. b) Trotz der Verfügbarkeit ungesättigter Rh^{III}-Zwischenstufen in diesem System scheinen nur die Rh^I-Spezies an der Benzol-Aktivierung beteiligt zu sein. Will man Rh^{III}-Verbindungen in solche Reaktionen einbeziehen, so müssen geeignete Modelle dafür erst noch erarbeitet werden.

Experimentelles

1: Eine Lösung von 0.79 g (2 mmol) [RhCl(C₂H₄)₂]₂ in 50 mL THF wurde auf –30 °C abgekühlt und mit 1.35 g (4 mmol) KTp* umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 4 h gerührt und anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile bei –20 °C im Vakuum entfernt (bis dahin muß ein Überschreiten dieser Temperatur vermieden werden). Der Rückstand wurde in 40 mL CH₂Cl₂/Et₂O (1/1) aufgenommen und über Celite filtriert. Die so erhaltene orangegelbe Lösung lieferte nach Einengen 1.5 g (80%) **1**. Dieses muß bei Temperaturen unterhalb 0 °C aufbewahrt werden. –¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 5.61 (s, 3 H, H_{arom.}), 2.59 (d, 8 H, 2C₂H₄, J(H,Rh) = 2 Hz), 2.43 (s, 9 H, 3 Me), 2.16 (s, 9 H, 3 Me); ¹³C{¹H}-NMR

(125 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 150.4 (3 C-Me), 143.4 (3 C-Me), 107.1 (3 $C_{arom.}$), 47.1 (d, 2 C_2H_4 , $J(C,Rh)$ = 12 Hz), 14.4 (3 Me), 12.5 (3 Me).

3a: Beim Lösen von 0.6 g (1.3 mmol) **1** in 20 mL Acetonitril bildete sich rasch eine cremeweiße Lösung. Nach 15 min Rühren wurde bis zur Trübung eingengt und dann über Nacht auf -20 °C gekühlt. **3a** wurde in Form farbloser Kristalle in einer Ausbeute von 75% erhalten. - 1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 8.36, 6.02, 5.40 (m, 3 H, $Rh-CH_2=CH_2H_X$, $J(A,X)$ = 17, $J(A,M)$ = 9, $J(M,X)$ = 2, $J(A,Rh)$ = 3, $J(X,Rh)$ = 1, $J(M,Rh)$ = 2 Hz), 5.83, 5.76, 5.61 (s, 3 H, $H_{arom.}$), 2.80 (m, 1 H, CH_3CHH), 2.70 (m, 1 H, CH_3CHH), 2.55, 2.43, 2.39, 2.27, 2.26, 2.16 (s, 18 H, 6 Me), 1.09 (t, 3 H, CH_3CH_2 , $J(H,H)$ = 7.5 Hz), 0.69 (s, 3 H, NCMe); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 158.8 (d, $CH_2=CHRh$, $J(C,Rh)$ = 30 Hz), 151.8, 149.1, 149.0, 143.3, 142.6, 142.2 (6 C-Me), 118.2 (d, NCMe, $J(C,Rh)$ = 12 Hz), 117.7 ($CH_2=CHRh$), 107.5, 106.0, 105.7 (3 $C_{arom.-H}$), 16.8, 14.1, 13.7, 13.1, 13.0, 12.3, 12.1 (6 Me und CH_3CH_2), 10.0 (d, CH_3CH_2 , $J(C,Rh)$ = 25 Hz), -0.4 (NCMe).

4: 0.2 g (0.4 mmol) **3a** wurden in Benzol gelöst und 8 h auf 60 °C erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum konnte der Komplex **4** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 80% erhalten werden. - 1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 7.64 (d), 7.42 (t), 7.13 (d), 7.09 (d), 6.94 (t) (5 H, C_6H_5 , $J(H,H)$ = 7 Hz), 5.86, 5.77, 5.61 (s, 3 H), 2.96 (m, 1 H, CH_3CHH), 2.70 (m, 1 H, CH_3CHH), 2.44, 2.29, 2.28, 2.20, 1.86, 1.69 (s, 18 H, 6 Me), 1.06 (t, 3 H, CH_3CH_2 , $J(H,H)$ = 7.5 Hz), 0.51 (s, 3 H, NCMe); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 159.0 (d, C_qRh , $J(C,Rh)$ = 30 Hz), 152.1, 149.0, 148.9, 143.2, 142.8, 142.0 (6 C-Me), 140.6, 137.8, 126.0, 125.5, 121.2 (C_6H_5), 118.4 (d, NCMe, $J(C,Rh)$ = 8 Hz), 107.8, 106.0, 105.9 (3 CH), 16.9, 14.0, 13.5, 13.2, 13.1, 12.4, 12.2 (6 Me und CH_3CH_2), 11.7 (d, CH_3CH_2 , $J(C,Rh)$ = 25 Hz), 0.8 (NCMe).

Eingegangen am 20. Juni,

veränderte Fassung am 16. August 1994 [Z 7051]

Stichworte: Alkenkomplexe · C-H-Aktivierung · Rhodiumverbindungen

- [1] W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 91; R. G. Bergman, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 273; W. A. G. Graham, *ibid.* **1986**, 300, 81; I. P. Rothwell, *Polyhedron* **1985**, 4, 177; R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 245.
- [2] *Selective Hydrocarbon Activation* (Hrsg.: J. A. Davies, P. L. Watson, J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, New York, **1990**; *Activation and Functionalization of Alkanes* (Hrsg.: C. L. Hill), Wiley, New York, **1989**.
- [3] O. Boutry, E. Gutiérrez, A. Monge, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7288; E. Gutiérrez, A. Monge, M. C. Nicasio, M. L. Poveda, E. Carmona, *ibid.* **1994**, 116, 791.
- [4] P. Burger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10462.
- [5] C. K. Ghosh, J. K. Hoyano, R. Kreutz, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5480.
- [6] M. D. Curtis, K.-B. Shiu, W. M. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1550.
- [7] P. J. Pérez, M. L. Poveda, E. Carmona, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 8.
- [8] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 588.
- [9] Verbindung **2a** wurde bereits beschrieben: C. K. Ghosh, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 375.
- [10] Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um einen assoziativen Prozeß; siehe W. D. Jones, E. T. Hessel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6087.

Untersuchung durch Selbstorganisation gebildeter supramolekularer Assoziante in Lösung mit IL-ESMS, einer neuen massenspektrometrischen Technik**

Keith C. Russell, Emmanuelle Leize, Alain Van Dorsselaer und Jean-Marie Lehn*

Die Selbstorganisation komplementärer Komponenten zu strukturell vorher bestimmbarer Assoziaten hat sich zu einem zentralen Thema in der supramolekularen Chemie entwickelt^[1]. Insbesondere wurde die Wasserstoffbrückenbindung zur Bildung supramolekularer Assoziante in Lösung, in Flüssigkristallen sowie im festen Zustand genutzt^[2-5]. Während Strukturen im Festkörper durch Röntgenkristallographie bestimmt werden können, besteht ein großer Bedarf an Methoden zur Untersuchung von Assoziaten in Lösung, insbesondere hinsichtlich der Frage, ob ihre Strukturen mit denen im Festkörper identisch sind. Es wurden Gasphasen-Osmometrie, Membran-Osmometrie und Gelpermeations-Chromatographie eingesetzt, die jedoch im allgemeinen Molekulargewichte mit einer Ungenauigkeit bis zur Größe einer Assozianteinheit ergeben; zudem liefern sie nur einen Mittelwert für alle in der Lösung vorhandenen Spezies.

Die Elektrospray-Massenspektrometrie (ESMS)^[6] hat sich als sanfte Methode zur Charakterisierung einer großen Vielfalt an Molekülen wie Proteinen^[7], Oligonucleotiden^[8] und Koordinationsverbindungen^[9] erwiesen. Es wird keine Energie benötigt, um die Probe zu ionisieren, da eine Lösung bereits vorgebildeter Ionen verwendet wird, sondern nur die minimale Energie, die notwendig ist, um die Ionen von der Lösung in die Gasphase zu überführen. Eine Vielzahl nichtkovalenter Assoziante wurde ebenfalls mit ESMS untersucht. Dazu gehören Enzym-Substrat-, Enzym-Produkt-, Rezeptor-Ligand- und Oligonucleotid-Assoziante^[10]. Darüber hinaus ist es möglich, mit der ESMS die Bildung von Koordinationsverbindungen unter Gleichgewichtsbedingungen zu verfolgen und Informationen über die einzelnen Spezies in Lösung zu erhalten^[11].

Wasserstoffbrückengebundene supramolekulare Assoziante sind normalerweise nur in Lösungsmitteln mit geringer Polarität stabil und können, da sie dort ungeladen vorliegen, nicht mit ESMS untersucht werden. Daher ist es unerlässlich, eine allgemeine Methode zum Studium solcher neutralen Assoziante in Lösung zu entwickeln. Die Verwendung ESMS-aktiver Markierungen, die sich Kationen-bindende Kronenether- und protonierbare Dimethylanilin-Einheiten zu Nutze machen, ermöglichte die Charakterisierung neutraler organischer Moleküle wie Vitamin D und Fulleren-Derivate^[12, 13].

Wir beschreiben hier eine mit der Markierung durch Ionen arbeitende Elektrospray-Massenspektrometrie-Methode

[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. K. C. Russell
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire, Institut Le Bel
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 88 41 10 20
Dr. E. Leize, Dr. A. Van Dorsselaer
Laboratoire de Spectrométrie de Masse Bio-organique
Centre de Recherche Chimie
Université Louis Pasteur
1 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)

[**] Wir danken dem Centre National de la Recherche Scientifique (URA 422 und URA 31) und der Forschungs- und Entwicklungsvereinigung Japans für die Unterstützung dieser Arbeit, dem Collège de France für ein Postdoktoranden-Stipendium an K. C. R., dem Conseil Régional d'Alsace für die finanzielle Unterstützung von E. L. und für die teilweise Finanzierung eines ES-Massenspektrometers sowie Bioavenir (Rhône Poulenc Santé).