

(HPLC) entwickelt, es eignet sich jedoch auch zur HPLC-unabhängigen, schonenden Ionisierung thermisch labiler Verbindungen.

Mit einer 80 µm-Kapillare haben wir ein Thermospraysystem aufgebaut und mit einem Quadrupol-Massenfilter (Finnigan 400, Massenbereich 1–420) verbunden. Das Ende der Kapillare wurde auf 250 °C geheizt, die Jetkammer, die durch eine kleine Öffnung mit dem Massenfilter verbunden ist, auf 180 °C. Die Konzentrationen der wäßrigen Probenlösungen, denen keine weiteren Elektrolyte zugesetzt wurden, lagen bei etwa $2 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹.

In den TSP-Massenspektren der Salze der diquartären Ammoniumionen 1–6^[11] (Tabelle 1) bildet das Dikation (M^{2+}) den Basispeak. Es ist außerdem im ($M+I$)⁺-Ion enthalten. Neben den in Tabelle 1 aufgeführten Ionen treten unter anderem hydratisierte Ionen auf, in der Regel jedoch mit geringer Intensität (<10%). 10 ng konnten noch gut nachgewiesen werden.

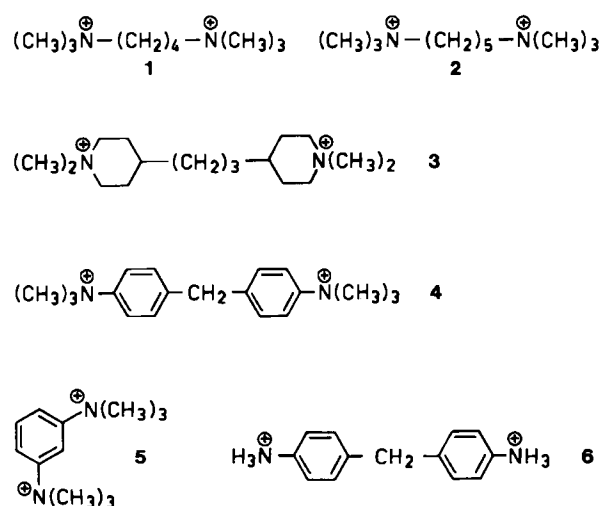


Tabelle 1. Charakteristische Ionen in den Thermospray-Massenspektren diquartärer Ammoniumsalze 1–6 (21°–6 21°) (M^{2+} 21°). In allen Spektren bildete M^{2+} den Basispeak (100%).

beobachtete Ionen	
1	M^{2+} , ($M+I$) ⁺ (m)
2	M^{2+} , ($M+I$) ⁺ (m)
3	M^{2+} , ($M+I$) ⁺ (w)
4	M^{2+} , ($M-\text{CH}_3$) ⁺ (m), ($M-2\text{CH}_3+\text{H}$) ⁺ (w), ($M+I$) ⁺ (w)
5	M^{2+} , ($M-\text{CH}_3$) ⁺ (m), ($M-2\text{CH}_3+\text{H}$) ⁺ (m), ($M+I$) ⁺ (w)
6	M^{2+} , ($M-\text{H}$) ⁺ (m), ($2M-3\text{H}$) ⁺ (m)

m: Intensität 10–50%, w: Intensität <10%

Mit der TSP-Massenspektrometrie wurden doppelt geladene Ionen bisher nur von höhermolekularen Peptiden registriert^[10]. Dies wurde durch Feldeffekte bei der Ionenbildung gedeutet^[10, 12], eine Vermutung, die auch durch die große Ähnlichkeit der hier vorliegenden Spektren mit den durch elektrohydrodynamische Ionisation erhaltenen Massenspektren^[8] der gleichen Salze gestützt wird. Es überrascht jedoch, daß mit der zweiten Methode kein Dikation von 5 gefunden wurde. Die Thermospray-Massenspektrometrie lieferte mit den Dikationen bisher ohne Ausnahme den direkten Nachweis diquartärer Ammoniumsalze.

Eingegangen am 11. Juli,
ergänzt am 6. August 1984 [Z 920]

- [1] T. M. Ryan, R. J. Day, R. G. Cooks, *Anal. Chem.* 52 (1980) 2054.
- [2] D. F. Barofsky, U. Giessmann, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 46 (1983) 359.
- [3] D. N. Heller, J. Yergey, R. J. Cotter, *Anal. Chem.* 55 (1983) 1310.
- [4] T. A. Dang, R. J. Day, D. M. Hercules, *Anal. Chem.* 56 (1984) 866.
- [5] G. W. Wood, J. H. McIntosh, P. Y. Lau, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 636.
- [6] C. N. McEwen, S. F. Layton, S. K. Taylor, *Anal. Chem.* 49 (1977) 922.
- [7] F. W. Röhlgen et al., unveröffentlicht.
- [8] K. D. Cook, K. W. S. Chan, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 54 (1983) 135.
- [9] C. R. Blakley, J. J. Carmody, M. L. Vestal, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5933.
- [10] C. R. Blakley, M. L. Vestal, *Anal. Chem.* 55 (1983) 750.
- [11] Wir danken Prof. Dr. R. G. Cooks, Purdue University, für die Salze.
- [12] M. L. Vestal in A. Benninghoven: *Ion Formation from Organic Solids*, Springer, Heidelberg 1983.

Zweikerniger, gemischtvalenter Mo^{VI/V}-Komplex; Kristallstruktur von [(C₉H₂₁N₃)₂Mo₂^{VI/V}O₅(Br₃)₂]

Von Karl Wiegardt*, Gabriele Backes-Dahmann,
Willy Herrmann und Johannes Weiss

Zweikernige, oxoverbrückte Komplexe von Molybdän(VI–IV) sind als aktive Zentren in den Enzymen Nitrat-Reduktase, Sulfit-Oxidase und Xanthin-Oxidase diskutiert worden^[1]. ESR-Spektren der aktiven Formen dieser Enzyme weisen auf ein O,N,S-kordiniertes Mo^V-Zentrum hin. Daraus ergibt sich, daß gemischtvalente Komplexe des Typs Mo^V/Mo^{IV} oder Mo^{VI}/Mo^V vorhanden sein könnten. Für den ersten Typ gibt es erst ein gut charakterisiertes Beispiel^[2]; wir berichten hier über die Charakterisierung des ersten gemischtvalenten Mo^{VI}/Mo^V-Komplexes.

Die Oxidation von LMo(CO)₃^[3] mit halbkonzentrierter Salpetersäure führt zum gelben, diamagnetischen Kation [L₂Mo₂^{VI/V}O₅]²⁺ 1, wobei L der facial koordinierte Ligand N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan ist. Salze von 1 mit (Br₃)[−], PF₆[−] und ClO₄[−] wurden kristallin erhalten^[4].

Laut Röntgen-Strukturanalyse von 1 (Br₃)₂^[5] liegt ein zweikerniges, µ₂-oxo-verbrücktes Kation mit zwei pseudooktaedrisch koordinierten Molybdän(VI)-Zentren vor (Abb. 1). Jedes Mo^{VI}-Ion ist von zwei terminalen Oxogrup-

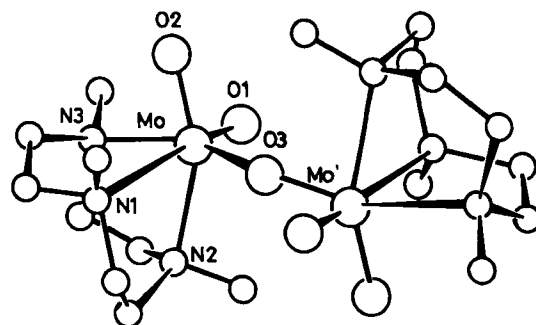
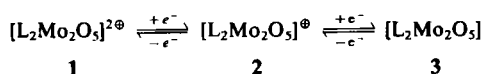


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall von 1 (Br₃)₂; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]. Mo–O1 1.694(7), Mo–O2 1.696(7), Mo–O3 1.898(1), Mo–N1 2.325(8), Mo–N2 2.355(8), Mo–N3 2.290(9); O1–Mo–O2 104.7(4), O2–Mo–O3 103.6(2), O1–Mo–O3 104.4(3), N1–Mo–O3 90.0(2), N1–Mo–N2 73.2(3), N2–Mo–N3 74.2(3), N1–Mo–N3 74.3(3), Mo–O3–Mo' 180.0.

[*] Prof. Dr. K. Wiegardt, Dipl.-Chem. G. Backes-Dahmann, Dipl.-Chem. W. Herrmann
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1
Prof. Dr. J. Weiss
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

pen, einem Brückensauerstoffatom sowie den drei Stickstoffatomen des cyclischen Amins umgeben. Das Kation hat C_3 -Symmetrie; die Mo-O-Mo-Gruppe ist linear. Die strukturellen Details der $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$ -Einheit entsprechen denen anderer Komplexe^[6].

Die chemische Reduktion von **1** in H_2O oder Acetonitril mit $\text{Na}[\text{BH}_4]$ oder N_2H_4 führt zu tiefblauen, paramagnetischen Lösungen von $[\text{L}_2\text{Mo}_2\text{O}_5]^{2+}$ **2**; auch elektrochemisch läßt sich diese Reduktion durchführen. Das Elektronenanregungsspektrum von **2** zeigt Intervallenzbanden bei 753 ($\epsilon = 2.6 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 909 nm ($2.7 \cdot 10^3$). In Lösung wurde für **2** ein effektives magnetisches Moment von $1.7 \mu_B$ bei 25°C nach der Methode von Evans NMR-spektroskopisch bestimmt. Das Cyclovoltammogramm von $1(\text{PF}_6)_2$ in Acetonitril (Abb. 2) zeigt zwischen +1.8 und -1.7 V (vs. Ag/AgCl) zwei elektrochemisch und chemisch reversible Einelektronenübergänge bei Redoxpotentialen von -0.77 und -1.88 V, bezogen auf das interne Redoxsystem Ferrocenium/Ferrocen^[7]. Daher kann folgendes Redoxschema aufgestellt werden:



3 ist eine zweikernige Mo_2^{V} -Spezies.

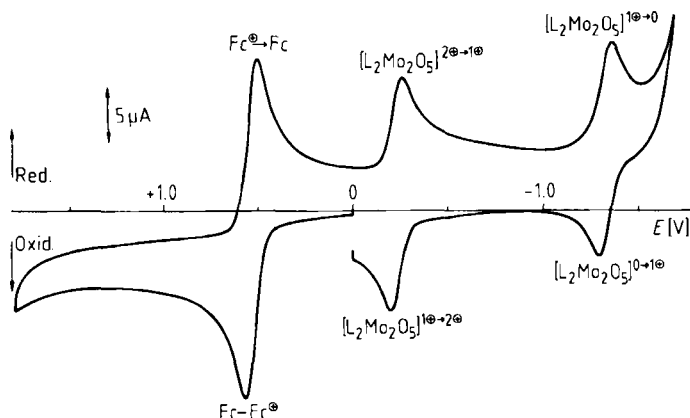
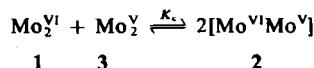


Abb. 2. Cyclovoltammogramm von **1** (PF_6)₂ ($0.56 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) in Acetonitril (Leitsalz: $0.1 \text{ mol L}^{-1} (\text{NBu}_4)\text{PF}_6$; interner Standard: $0.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Ferrocen (Fc); Vorschubgeschwindigkeit: 0.1 V/s ; Platinelektrode: 7.1 mm^2 Oberfläche; vs. Ag/AgCl).

Ein Maß für die Stabilität des gemischtvalenten $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ -Zweikernkomplexes ist die Komproportionierungskonstante K_c , die sich aus den beiden Redoxpotentialen zu $6 \cdot 10^{18}$ berechnet.



Dieser große Wert deutet auf eine vollständige Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in **2** hin^[8].

Eingegangen am 11. Juli,
ergänzt am 17. August 1984 [Z 921]

[1] a) R. A. D. Wentworth, *Coord. Chem. Rev.* **18** (1976) 1; b) S. P. Cramer in A. G. Sykes: *Advances in Inorganic and Bioinorganic Mechanisms*, Vol. 2, Academic Press, New York 1983, S. 176; c) M. Coughlan: *Molybdenum and Molybdenum Containing Enzymes*, Pergamon, Oxford 1980, S. 244; d) W. E. Newton, S. Otsuka: *Molybdenum Chemistry of Biological Significance*, Plenum Press, New York 1980, S. 266.

- [2] J. A. Broomhead, M. Sterns, C. G. Young, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 729.
[3] G. Backes-Dahmann, W. Herrmann, K. Wieghardt, J. Weiss, *Inorg. Chem.*, im Druck.
[4] Arbeitsvorschriften: Eine Suspension von 0.36 g $\text{LMO}(\text{CO})_3$ ($\text{L} = \text{N}, \text{N}', \text{N}'', \text{Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan}$) und 15 mL halbkonzentrierter Salpetersäure werden 6 h bei 22°C gerührt. Zu der klaren, orangefarbenen Lösung werden vorsichtig (Br_2 -Entwicklung) 5 mL gesättigte NaBr-Lösung gegeben. Es fällt gelbes $1(\text{Br}_3)_2$ aus, das abfiltriert, schnell mit kaltem Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wird (Ausbeute 0.12 g). Die Verbindung läßt sich aus Wasser oder Acetonitril umkristallisieren, und $1(\text{PF}_6)_2$ bzw. $1(\text{ClO}_4)_2$ lassen sich durch Zugabe von NaPF_6 bzw. NaClO_4 zu $1(\text{Br}_3)_2$ fällen. – Alle kristallwasserfreien Salze ergaben korrekte Elementaranalysen. – IR (KBr [cm^{-1}]): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$: 930 vs. 905 vs.; $\nu(\text{as})(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$: 770 vs. Lösungen von $1(\text{PF}_6)_2$ in H_2O oder CH_3CN können unter Argon mit N_2H_4 oder $\text{Na}[\text{BH}_4]$ zu blauen, gemischtvalenten $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Ionen **2** reduziert werden. Die elektrochemische Reduktion ergibt das gleiche Produkt. Die Reoxidation mit O_2 führt wieder zu **1**. Versuche, **2** als Salz zu isolieren, waren erfolglos.
[5] Röntgen-Strukturanalyse: $1(\text{Br}_3)_2$: $\text{P}2_1/\text{n}$, $a = 8.959(2)$, $b = 11.076(2)$, $c = 17.208(2) \text{ \AA}$, $\beta = 91.56(1)^\circ$ bei 22°C, $V = 1707 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; 1652 unabhängige Reflexe ($I > 2.5\sigma(I)$); Syntex P2₁, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, θ -2 θ -Scan ($3^\circ < 2\theta < 60^\circ$); empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 77.1 \text{ cm}^{-1}$); Lösung mit Patterson- und Fourier-Synthesen; $R = 0.049$, $R_w = 0.040$, Nicht-H-Atome anisotrop, H-Atome (berechnet) konstant isotrop (SHELXTL). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50967, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[6] E. Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.* **22** (1977) 1.
[7] Elektrochemie: Die beiden Peakpotentialdifferenzen ΔE_p betragen jeweils $\approx 65 \text{ mV}$; die Peakstromfunktionen für beide Elektronenübergänge sind unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit und nahezu gleich groß. – Die coulometrische Reduktion von $1(\text{PF}_6)_2$ an einer Hg-Pool-elektrode bei -0.9 V (vs. Ag/AgCl) läßt auf 1.02 ± 0.02 Elektronen pro dimeres Kation schließen. Während der Elektrolyse verfärbt sich die Probenlösung von hellgelb nach tiefblau. Die coulometrische Reduktion bei -1.7 V (vs. Ag/AgCl) gelang nicht, da das Reduktionsprodukt auf dieser Zeitskala (30 min) nicht stabil ist. Es sind aber auch hier die diagnostischen Kriterien für einen Einelektronenübergang erfüllt.
[8] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **30** (1983) 1.

Elementarschritte der katalytischen 1-Alkin-Verknüpfung zu substituierten Cyclooctatetraenen**

Von Rainer Diercks, Lutz Stamp, Jürgen Kopf und Heindirk tom Dieck*

Seit den Arbeiten von Reppe sind Nickelverbindungen als Katalysatoren für die Cyclotetramerisierung von Acetylen zu Cyclooctatetraen (COT) bekannt, doch erst 1978 wurde ein akzeptabler Mechanismus vorgeschlagen, der die Reaktion an einer COT-Dinickelmatrix beschreibt und die Konkurrenz zwischen der Benzol- und der thermodynamisch ungünstigen Achtringbildung befriedigend erklärt^[2].

Die Diazadien(dad)-Nickel(0)-Systeme ($\text{dad})_2\text{Ni}$ **1** und ($\text{dad})\text{Ni}(\text{cod})$ **2** sind die einzigen Prækatalysatoren, die Alkine ausschließlich cyclotetramerisieren^[1,3]. Das am Farbwechsel von rotviolett (**1**, **2**) nach blau erkennbare Auftreten neuer Verbindungen bei der Reaktion von **1** bzw. **2** mit den Alkinen **3** bzw. **4** veranlaßte uns, die Zwischenstufen der Katalysereaktion zu untersuchen. Als Diazadien (dad) diente *N,N'*-Ethandiylidenbis(2,6-diisopropylanilin) **5**.

[*] Prof. Dr. H. tom Dieck, Dr. R. Diercks, Dipl.-Chem. L. Stamp, Dr. J. Kopf
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diazadiene als Steuerliganden in der Homogenen Katalyse, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. R. D. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium. – 9. Mitteilung: [1].