

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

Mit einer 80 µm-Kapillare haben wir ein Thermospray-System 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<sup>-1</sup>.

In den TSP-Massenspektren der Salze der diquartären Ammoniumionen 1-6<sup>111</sup> (Tabelle 1) bildet das Dikation ( $M^{2+}$ ) den Basispeak. Es ist außerdem im ( $M+I$ )<sup>+</sup>-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.

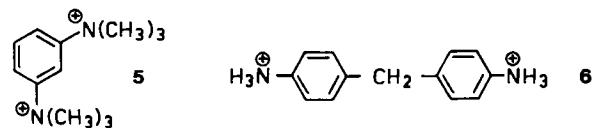
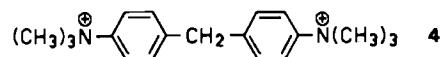
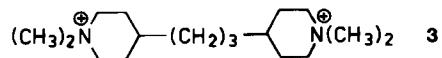
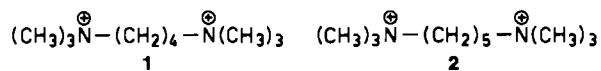


Tabelle 1. Charakteristische Ionen in den Thermospray-Massenspektren di-  
quartärer Ammoniumsalze  $1 \cdot 2\text{I}^{\ominus} - 2\text{I}^{\oplus}$  ( $M^{2\oplus} \text{2I}^{\ominus}$ ). In allen Spektren  
bildete  $M^{2\oplus}$  den Basispeak (100%).

**beobachtete Ionen**

---

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

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

Mit der TSP-Massenspektrometrie wurden doppelt geladene Ionen bisher nur von höhermolekularen Peptiden registriert<sup>[10]</sup>. Dies wurde durch Feldeffekte bei der Ionengruppierung gedeutet<sup>[10, 12]</sup>, eine Vermutung, die auch durch die große Ähnlichkeit der hier vorliegenden Spektren mit den durch elektrohydrodynamische Ionisation erhaltenen Massenspektren<sup>[8]</sup> 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. Yerger, 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. Röllgen 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<sup>VI/V</sup>-Komplex; Kristallstruktur von $[(C_9H_{21}N_3)_2Mo^{VI}_2O_8](Br_3)_2$

**Von Karl Wieghardt\*, 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<sup>[1]</sup>. ESR-Spektren der aktiven Formen dieser Enzyme weisen auf ein O,N,S-koordiniertes Mo<sup>V</sup>-Zentrum hin. Daraus ergibt sich, daß gemischvalente Komplexe des Typs Mo<sup>V</sup>/Mo<sup>IV</sup> oder Mo<sup>VI</sup>/Mo<sup>V</sup> vorhanden sein könnten. Für den ersten Typ gibt es erst ein gut charakterisiertes Beispiel<sup>[2]</sup>; wir berichten hier über die Charakterisierung des ersten gemischvalenten Mo<sup>VI</sup>/Mo<sup>V</sup>-Komplexes.

Die Oxidation von  $\text{LMo}(\text{CO})_3^{[3]}$  mit halbkonzentrierter Salpetersäure führt zum gelben, diamagnetischen Kation  $[\text{L}_2\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_5]^{2+}$  1, wobei L der facial koordinierte Ligand  $N,N',N''$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon ist. Salze von 1 mit  $(\text{Br}_3)^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  und  $\text{ClO}_4^-$  wurden kristallin erhalten<sup>[4]</sup>.

Laut Röntgen-Strukturanalyse von **1**(Br<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[5]</sup> liegt ein zweikernes, μ<sub>2</sub>-oxo-verbrücktes Kation mit zwei pseudo-octaedrisch koordinierten Molybdän(vi)-Zentren vor (Abb. 1). Jedes Mo<sup>VI</sup>-Ion ist von zwei terminalen Oxogrup-

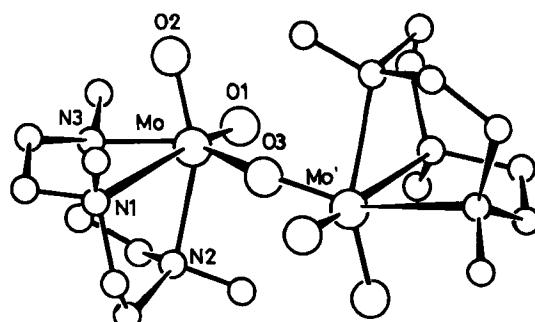


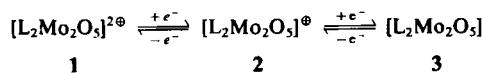
Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall von 1(Br<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [ $^{\circ}$ ]. Mo-O1 1.694(7), Mo-O2 1.696(7), Mo-O3 1.898(1), Mo-N1 2.325(8), Mo-N2 2.355(8), Mo-N3 2.290(9); O1-Mo-O2 104.7(4), O2-Mo-O3 103.6(2), O1-Mo-O3 104.4(3), N1-Mo-O3 90.0(2), N1-Mo-N2 73.2(3), N2-Mo-N3 74.2(3), N1-Mo-N3 74.3(3), Mo-O3-Mo' 180.

[\*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. G. Backes-Dahmann,  
Dipl.-Chem. W. Herrmann  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität  
Postfach 10 21 48, 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<sub>3</sub>-Symmetrie; die Mo-O-Mo-Gruppe ist linear. Die strukturellen Details der Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2+</sup>-Einheit entsprechen denen anderer Komplexe<sup>[6]</sup>.

Die chemische Reduktion von **1** in H<sub>2</sub>O oder Acetonitril mit Na[BH<sub>4</sub>] oder N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> führt zu tiefblauen, paramagnetischen Lösungen von [L<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sup>0</sup> **2**; auch elektrochemisch lässt sich diese Reduktion durchführen. Das Elektronenanaugungsspektrum von **2** zeigt Intervalenzbanden bei 753 ( $\epsilon = 2.6 \cdot 10^3$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) und 909 nm (2.7 · 10<sup>3</sup>). In Lösung wurde für **2** ein effektives magnetisches Moment von 1.7  $\mu_B$  bei 25°C nach der Methode von Evans NMRspektroskopisch bestimmt. Das Cyclovoltammogramm von **1**(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 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<sup>[7]</sup>. Daher kann folgendes Redoxschema aufgestellt werden:



**3** ist eine zweikernige Mo<sup>V</sup>-Spezies.

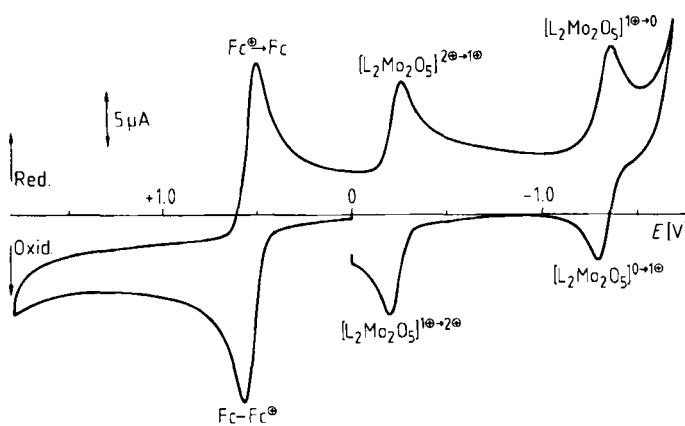
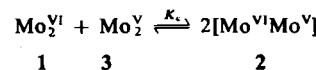


Abb. 2. Cyclovoltammogramm von **1**(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (0.56 · 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>) in Acetonitril (Leitsalz: 0.1 mol L<sup>-1</sup> (N<sub>n</sub>Bu<sub>4</sub>)PF<sub>6</sub>; interner Standard: 0.7 · 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> Ferrocen (Fc); Vorschubgeschwindigkeit: 0.1 V/s; Platinelktrode: 7.1 mm<sup>2</sup> Oberfläche; vs. Ag/AgCl).

Ein Maß für die Stabilität des gemischtvalenten Mo<sup>VI</sup>/Mo<sup>V</sup>-Zweikernkomplexes ist die Komproportionierungskonstante  $K_c$ , die sich aus den beiden Redoxpotentialen zu 6 · 10<sup>18</sup> berechnet.



Dieser große Wert deutet auf eine vollständige Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in **2** hin<sup>[8]</sup>.

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 LMo(CO)<sub>3</sub> (L = N,N'-Trimethyl-1,4,7-triazaacyclonan) und 15 mL halbkonzentrierter Salpetersäure werden 6 h bei 22°C gerührt. Zu der klaren, orangefarbigen Lösung werden vorsichtig (Br<sub>2</sub>-Entwicklung) 5 mL gesättigte NaBr-Lösung gegeben. Es fällt gelbes 1(Br<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> bzw. 1(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> lassen sich durch Zugabe von NaPF<sub>6</sub> bzw. NaClO<sub>4</sub> zu 1(Br<sub>3</sub>)<sub>2</sub> fällen. Alle kristallwasserfreien Salze ergaben korrekte Elementaranalysen. IR (KBr [cm<sup>-1</sup>]): ν(Mo=O): 930 vs, 905 vs; ν(as)(Mo—O—Mo): 770 vs. Lösungen von 1(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O oder CH<sub>3</sub>CN können unter Argon mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> oder Na[BH<sub>4</sub>] zu blauen, gemischtvalenten Mo<sup>VI</sup>/Mo<sup>VI</sup>-Ionen **2** reduziert werden. Die elektrochemische Reduktion ergibt das gleiche Produkt. Die Reoxidation mit O<sub>2</sub> führt wieder zu **1**. Versuche, **2** als Salz zu isolieren, waren erfolglos.

- [5] Röntgen-Strukturanalyse: 1(Br<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: P<sub>2</sub>/*n*,  $a = 8.959(2)$ ,  $b = 11.076(2)$ ,  $c = 17.208(2)$  Å,  $\beta = 91.56(1)$ ° bei 22°C,  $V = 1707$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ; 1652 unabhängige Reflexe ( $I > 2.5\sigma(I)$ ); Syntex P2<sub>1</sub>, Mo<sub>Kα</sub>,  $\lambda = 0.71069$  Å, 9-29-Scan (3° < 2θ < 60°); empirische Absorptionskorrektur ( $\mu = 77.1$  cm<sup>-1</sup>); 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  $\Delta E_p$  betragen jeweils  $\approx 65$  mV; die Peakstromfunktionen für beide Elektronenübergänge sind unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit und nahezu gleich groß. Die coulometrische Reduktion von **1**(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> an einer Hg-Poolelektrode 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 hellgrün 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<sup>[2]</sup>.

Die Diazadien(dad)-Nickel(0)-Systeme (dad)<sub>2</sub>Ni **1** und (dad)Ni(cod) **2** sind die einzigen Präkatalysatoren, die Alkine ausschließlich cyclotetramerisieren<sup>[1,3]</sup>. 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'*-Ethandiyildenbis(2,6-disopropylanilin) **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].