





Im Vergleich zum gewogenen Mittel der Frequenzen der MS-Valenzschwingungen der freien Ionen (z.B.  $\text{MoS}_4^{2-}$ :  $\nu_1 = 458, \nu_3 = 472 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[2]</sup>;  $\nu_{\text{mittel}} = 469 \text{ cm}^{-1}$ ) weisen die Spektren der entsprechenden Komplexe Banden auf, die zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind und die MS-Brückenschwingungen zugeordnet werden können. Eine Koordination aller Chalkogenatome ist auszuschließen, da Frequenzen der Valenzschwingungen von terminalen MO- oder MS-Gruppen im Spektrum beobachtet werden. Sie sind erwartungsgemäß gegenüber dem gewogenen Mittel der Valenzschwingungsfrequenzen der freien Ionen<sup>[2]</sup> zu höheren Wellenzahlen verschoben. Analoge Schlußfolgerungen wurden von uns schon für Verbindungen gezogen, in denen diese Anionen als Chelatliganden auftreten. Dies konnte später aufgrund von Meßdaten der metallisotopensubstituierten Verbindungen sowie durch vollständige Kristallstrukturbestimmung bestätigt werden<sup>[3]</sup>.

Tabelle 1. Valenzschwingungen (Hauptabsorptionsbanden) [a] in den Schwingungsspektren der Komplexe (1) bis (5) (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

Komplex		$\nu(\text{MO})$	$\nu(\text{MS})_i$	$\nu(\text{MS})_{br}$	$\nu(\text{AgS})$
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAGS}]_2\text{MoS}_2$ (1)	IR	—	515 [a]	453 (st) 438 (st)	257 (s)
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAGS}]_2\text{MoOS}$ (2)	R	930 (s)	520 (s)	444 (m) 426 (st)	257 (m)
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAGS}]_2\text{MoO}_2$ (3)	IR	921 (st) 884 (st)		445 (m) 429 (st)	257 (s)
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAGS}]_2\text{WS}_2$ (4)	R	—	523 (s) 511 (st)	446 (st) 424 (m)	258 (m)
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAGS}]_2\text{WOS}$ (5)	R	945 (m)	521 (s)	446 (st) 427 (m)	264 (m) 257 (m)

[a] Da im IR-Spektrum  $\nu(\text{MS})_i$  von einer starken Bande der  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ -Gruppe überlagert wird, sind für die Fälle, bei denen die Messung eines Raman-Spektrums möglich war, die Raman-Frequenzen angegeben.

Im Vergleich zu den Banden in den Elektronenabsorptionspektren der freien Ionen<sup>[1]</sup>, die Charge-Transfer-Übergängen entsprechen, wird bei den hier untersuchten Verbindungen eine Verbreiterung dieser Banden beobachtet.

Die Pulverdiffraktogramme zeigen, daß (1) und (4) sowie (2) und (5) isotyp sind.

#### Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von 0.16 g  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ <sup>[4]</sup> [bzw. 0.3 g  $\text{Cs}_2\text{MoOS}_3$ <sup>[5]</sup>, 0.14 g  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ <sup>[4]</sup>, 0.22 g  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ <sup>[6]</sup> oder 0.35 g  $\text{Cs}_2\text{WOS}_3$ <sup>[5]</sup>] in ca. 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wird mit einer Lösung von 0.73 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  und 0.21 g  $\text{AgNO}_3$  in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Aus der organischen Phase werden die Komplexe (1), (2), (3), (4) oder (5) durch Zugabe von 10 ml Aceton und 50 ml *n*-Pentan langsam ausgefällt. (Während so alle anderen Verbindungen in reiner Form erhältlich sind, müssen lösliche Verunreinigungen von (4) durch mehrmaliges Behandeln mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert werden.) Alle neuen Komplexe sind in organischen Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Aceton und Nitromethan sehr wenig löslich.

Eingegangen am 4. Juni,  
in veränderter Form am 6. Juli 1976 [Z 546]

CAS-Registry-Nummern:  
(1): 60537-80-6 / (2): 60563-07-7 / (3): 60537-81-7 /  
(4): 60537-82-8 / (5): 60537-83-9 /  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ : 15060-55-6 /

$\text{Cs}_2\text{MoOS}_3$ : 14348-14-2 /  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ : 16150-60-0 /  
 $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ : 13862-78-7 /  $\text{Cs}_2\text{WOS}_3$ : 14348-13-1.

- [1] A. Müller u. E. Diemann, Chem. Commun. 1971, 65; E. Diemann u. A. Müller, Coord. Chem. Rev. 10, 79 (1973).
- [2] K. H. Schmidt u. A. Müller, Coord. Chem. Rev. 14, 115 (1974).
- [3] N. Mohan, A. Müller u. K. Nakamoto in R. J. H. Clark u. R. E. Hester: Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, Vol. 1. Heyden, London 1975, S. 173; I. Paulat-Böschen, B. Krebs, A. Müller, E. Königer-Ahlborn u. H. Dornfeld, Inorg. Chem., im Druck.
- [4] G. Krüss, Justus Liebigs Ann. Chem. 225, 1 (1884).
- [5] A. Müller, E. Diemann u. U. Heidborn, Z. Anorg. Allg. Chem. 371, 136 (1969).
- [6] E. Corleis, Justus Liebigs Ann. Chem. 232, 244 (1886).

#### Elektronenstoßinduzierte Etherspaltung durch anchimere Beteiligung von Silyl- und Germylgruppen<sup>[1]</sup> [\*\*]

Von Helmut Schwarz und Manfred T. Reetz<sup>[\*]</sup>

Elektronenstoßinduzierte Spaltungen von O—C-Bindungen unter Eliminierung von Radikalen und Ladungsfixierung an der Sauerstofffunktion sind energetisch kostspielig und liefern

daher nur in Ausnahmefällen intensive Fragment-Ionen<sup>[2]</sup>. Kürzlich fanden wir, daß sich (Silyl)methyl-alkyl-ether des Typs (1a) im Massenspektrometer unter Bruch der einen O—C-Bindung zu (3) umlagern<sup>[1]</sup>. Die Vertiefung unserer Untersuchungen zeigt nun, daß dieser neue Typ einer elektro-  
nenstoßinduzierten Etherspaltung immer dann abläuft, wenn der Übergangszustand (2) durch anchimere Beteiligung<sup>[3]</sup> der Gruppen  $\text{X}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{X} = \text{Si, Ge}$ ) stabilisiert wird.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, werden die für die Diskussion relevanten Fragment-Ionen in Abhängigkeit von der Struktur der Molekül-Ionen mit extrem unterschiedlichen Intensitäten erzeugt. Während die Eliminierung von  $\text{X}(\text{CH}_3)_3$  als Radikal wie auch die Bildung von  $[\text{X}(\text{CH}_3)_3]^+$  und  $[\text{R}]^+$  mit den konventionellen Regeln der Massenspektrometrie erklärbar sind (Einfluß von Aktivierungsenergie und/oder Frequenzfaktor), muß für den Bruch der O—R-Bindung unter Erzeugung des Ions  $[\text{M}—\text{R}]^+$  ein komplexer Mechanismus angenommen werden.

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Schwarz  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12  
Doz. Dr. M. T. Reetz  
Fachbereich Chemie der Universität D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Technischen Universität Berlin (Forschungsprojektschwerpunkt „Massenspektrometrie FPS 5/1“) unterstützt.