

In Anbetracht der Affinität von U^{IV} gegenüber N-Lewis-Basen, der bekannten Kohlenmonoxidchemie und der Verwandtschaft von Yttrium mit Uran erschien es uns erfolgversprechend, 3 mit Cyclohexylisocyanid umzusetzen. Dabei schiebt sich $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$ unter Bildung eines neuartigen Azauranacycloprens, 4, in dem Stickstoff und Kohlenstoff fest an Uran gebunden sind, in die UC-Doppelbindung von 3 ein. Während bei der Insertion in Metall-Kohlenstoff-Einfachbindungen CC-Einfachbindungen gebildet werden, führt die Insertion in die UC-Doppelbindung zu einem ungesättigten Liganden.

3 setzt sich mit $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$ in Ether (Molverhältnis 1:1, 1 h) zu einer roten Lösung um, aus der 4 nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Benzol/Pentan (1:1) als rote Kristalle isoliert werden kann^[9] (Ausbeute 53%). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4^[9] zeigt paramagnetisch verschobene Signale; das IR-Spektrum von 4 ist kompliziert, enthält aber keine Bande bei 2136 cm^{-1} , die $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$ zuzuordnen wäre^[10].

Der Komplex 4 kann monatelang im Vakuum oder unter Stickstoff aufbewahrt werden, zerfällt aber sofort an der Luft. Er löst sich gut in aromatischen Lösungsmitteln und Ethern, aber nur wenig in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

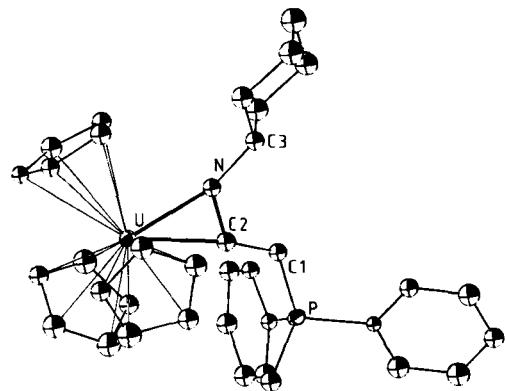


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von 4. Winkel [$^\circ$]: U-N-C2 78(1), U-C2-N 68(1), N-C2-C1 122(2), C2-N-C3 120(2), P-C1-C2 124(2), N-U-C2 33.8(9), U-N-C3 161(2). Abstände siehe Text.

Die Röntgen-Strukturanalyse von 4^[11] (Abb. 1) ergab, daß das Molekül drei Cp- und einen $\eta^2\text{-CN}(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{CHPPh}_2\text{Me}$ -Liganden enthält. Der UN-Abstand (2.31(2) Å) unterscheidet sich kaum von dem in Cp_3UNPh_2 (2.29(1) Å), in dem die Bindungsordnung zwischen eins und zwei beträgt^[12]. Die Länge der UC2-Bindung (2.44(3) Å) entspricht der der UC-Einfachbindung in $\text{Cp}_3\text{UC}_4\text{H}_9$ (2.43(2) Å^[13]); der C1C2-Abstand (1.33(3) Å) ist typisch für eine CC-Doppelbindung, der Abstand PC1 (1.74(2) Å) ist nicht wesentlich kürzer als PC-Abstände in Phosphonium-Ionen (Einfachbindungen), und die Bindungslänge NC2 spricht mit 1.39(4) Å für eine Einfachbindung. Dagegen beträgt die Länge der CN-Doppelbindung in 2 1.275(6) Å^[7]. Die Bindungsverhältnisse sind in Schema 1 wiedergegeben.

Organoactinoid-Komplexe sind häufig sterisch gut abgeschirmt, aber elektronisch ungesättigt^[4]. Die Bildung von 4 demonstriert das Bestreben von U^{IV} , den Elektronenmangel teilweise durch Wechselwirkung mit Mehrelektronen-Donorliganden auszugleichen.

Eingegangen am 27. Juni,
in veränderter Fassung am 27. August 1984 [Z 902]

- [1] R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw, J. W. Gilje, *Organometallics* 1 (1982) 869.
- [2] P. J. Fagan, J. M. Manriquez, T. J. Marks, V. W. Day, S. H. Vollmer, C. S. Day, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5393.
- [3] Als dieses Manuskript geschrieben wurde, erfuhren wir, daß CO und $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$ in die UC-Einfachbindung von Cp_3U -Alkyl-Komplexen eingeschoben werden können: a) D. C. Sonnenberger, A. E. Mintz, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3484; b) R. D. Fischer, G. Paolucci, persönliche Mitteilung.
- [4] R. E. Cramer, K. Panchanatheswaran, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1853.
- [5] R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw, J. W. Gilje, *Organometallics* 2 (1983) 1336.
- [6] R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3589.
- [7] W. J. Evans, J. H. Meadows, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* 2 (1983) 1252.
- [8] W. J. Evans, J. H. Meadows, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1291.
- [9] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -13.77$ (1H, s, Cp_3U); 73.13 (1H, d, $J(\text{PCH})=27$ Hz, HCP); 23.78 (3H, d, $J(\text{PCH})=9$ Hz, MeP); 15.75, 9.16, 8.67 (4H, 3H bzw. 2H, jeweils m, PhP); 0.66 (2H, d, $J=4$ Hz); 0.50 (1H, d, $J=2.5$ Hz); 0.16 (2H, d, $J=4$ Hz); -1.18 (1H, d, $J=4$ Hz); -5.38 (2H, d, $J=4$ Hz); -7.68 (2H, br); -11.75 (1H, s), alle C_6H_{11} .
- [10] J. Goffart in T. J. Marks, R. D. Fischer: *Organometallics off Elements*, Reidel Publishing, Dordrecht 1979, S. 482.
- [11] Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst. Ph- und Cp-Ringe wurden als feste Gruppen, alle Atome außer U und P wurden isotrop verfeinert. Raumgruppe $\text{P}2_1\text{2}_1\text{2}_1$, $a=13.702(4)$, $b=19.859(3)$, $c=11.488(3)$ Å, $Z=4$, $R_1=0.059$, $R_2=0.067$ mit 1894 Reflexen mit $I>3\sigma(I)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), angefordert werden.
- [12] R. E. Cramer, U. Engelhardt, K. T. Higa, J. W. Gilje, unveröffentlicht.
- [13] G. Perego, M. Cesari, F. Farina, G. Lugli, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 3034.

Thermospray-Massenspektrometrie zur Untersuchung diquartärer Ammoniumsalze**

Von **Günter Schmelzeisen-Redeker, Ulrich Giessmann und Franz-Wilhelm Röllgen***

Diquartäre Salze waren bisher nur unter Schwierigkeiten massenspektrometrisch zu analysieren. Neuere Arbeiten zur Analyse diquartärer Ammoniumsalze^[1-4] mit Hilfe der Sekundärionen –, der „fast atom bombardment“ – und der Laserdesorptions-Massenspektrometrie zeigen, daß die Dikationen dieser Salze nur in wenigen Fällen und mit sehr geringer Intensität registriert werden; bei der Felddesorption treten Dikationen dagegen häufig auf^[3,5,6]. Die relativen Intensitäten hängen jedoch sehr stark von den experimentellen Bedingungen ab; in der Regel dominieren Zerfallsprodukte der Dikationen^[7]. In hohen Intensitäten wurden Dikationen bisher nur bei der elektrohydrodynamischen Ionisierung beobachtet^[8], bei der solvatisierte Ionen durch hohe elektrische Felder aus Flüssigkeiten wie Glycerin extrahiert werden.

Wir berichten hier über den Nachweis intakter Dikationen diquartärer Salze mit der neuen Thermospray(TSP)-Massenspektrometrie^[9,10]. Zur Ionisierung wird eine Elektrolytlösung durch eine geheizte Kapillare gepumpt und so versprüht. Es bildet sich ein Jet geladener Tropfen, die thermisch induziert zerfallen und desolvatisierte Ionen freisetzen. Das Verfahren wurde für die Kopplung Massenspektrometer / Hochdruck-Flüssigkeitschromatograph

[*] Prof. Dr. F.-W. Röllgen, G. Schmelzeisen-Redeker, Dr. U. Giessmann
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Wegelerstraße 12, D-5300 Bonn

[**] Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(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⁻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.

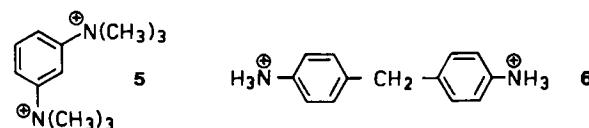
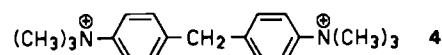
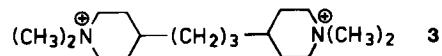
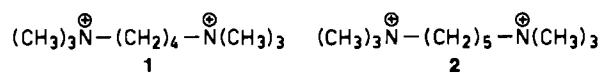


Tabelle 1. Charakteristische Ionen in den Thermospray-Massenspektren diquartärer Ammoniumsalze 1–21°–6 21° (M^{2+} 21°). In allen Spektren bildete M^{2+} den Basispeak (100%).

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. 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, gemischvalenter Mo^{VI/V}-Komplex; Kristallstruktur von $[(\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3)_2\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5(\text{Br}_3)_2]$

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^[13]. ESR-Spektren der aktiven Formen dieser Enzyme weisen auf ein O,N,S-koordiniertes Mo^V-Zentrum hin. Daraus ergibt sich, daß gemischvalente 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 gemischvalenten Mo^{VI}/Mo^V-Komplexes.

Die Oxidation von $\text{LMo}(\text{CO})_3$ ^[3] mit halbkonzentrierter Salpetersäure führt zum gelben, diamagnetischen Kation $[\text{L}_2\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5]^{2+}$ 1, wobei L der facial koordinierte Ligand N,N',N'' -Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan ist. Salze von 1 mit $(\text{Br}_3)_2^{\ominus}$, PF_6^{\ominus} und ClO_4^{\ominus} wurden kristallin erhalten^[4].

Laut Röntgen-Strukturanalyse von $1(\text{Br}_3)_2$ ^[5] liegt ein zweikerniges, μ_2 -oxo-verbrücktes Kation mit zwei pseudo-octaedrisch koordinierten Molybdän(vi)-Zentren vor (Abb. 1). Jedes Mo^{VI}-Ion ist von zwei terminalen Oxogrup-

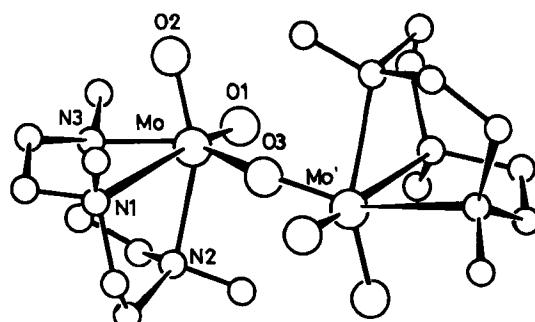


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall von $1(\text{Br}_3)_2$; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]. Mo-O1 1.694(7), Mo-O2 1.696(7), Mo-O3 1.898(1), Mo-N1 2.325(8), Mo-N2 2.355(8), Mo-N3 2.290(9), O1-Mo-O2 104.7(4), O2-Mo-O3 103.6(2), O1-Mo-O3 104.4(3), N1-Mo-O3 90.0(2), N1-Mo-N2 73.2(3), N2-Mo-N3 74.2(3), N1-Mo-N3 74.3(3), Mo-O3-Mo' 180.0.

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, 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