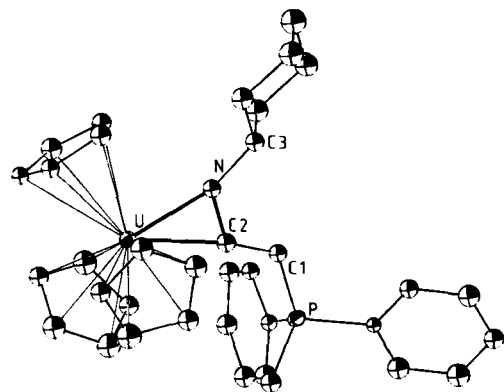


In Anbetracht der Affinität von  $U^{IV}$  gegenüber N-Lewis-Basen, der bekannten Kohlenmonoxidchemie und der Verwandtschaft von Yttrium mit Uran erschien es uns erfolgversprechend, **3** mit Cyclohexylisocyanid umzusetzen. Dabei schiebt sich  $C_6H_{11}NC$  unter Bildung eines neuartigen Azauranacyclopropens, **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, führte die Insertion in die UC-Doppelbindung zu einem ungesättigten Liganden.

**3** setzt sich mit  $C_6H_{11}NC$  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<sup>[9]</sup> (Ausbeute 53%). Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **4**<sup>[9]</sup> zeigt paramagnetisch verschobene Signale; das IR-Spektrum von **4** ist kompliziert, enthält aber keine Bande bei  $2136\text{ cm}^{-1}$ , die  $C_6H_{11}NC$  zuzuordnen wäre<sup>[10]</sup>.

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.



(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  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

In den TSP-Massenspektren der Salze der diquartären Ammoniumionen 1–6<sup>[11]</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.

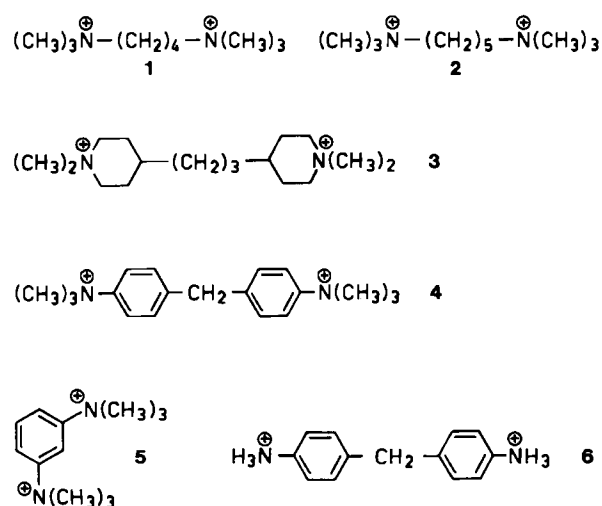


Tabelle 1. Charakteristische Ionen in den Thermospray-Massenspektren diquartärer Ammoniumsalze 1–6 ( $M^{2+}$ – $6 M^{2+}$ ). In allen Spektren bildete  $M^{2+}$  den Basispeak (100%).

beobachtete Ionen	
1	$M^{2+}$ , ( $M+I$ ) <sup>+</sup> (m)
2	$M^{2+}$ , ( $M+I$ ) <sup>+</sup> (m)
3	$M^{2+}$ , ( $M+I$ ) <sup>+</sup> (w)
4	$M^{2+}$ , ( $M-\text{CH}_3$ ) <sup>+</sup> (m), ( $M-2\text{CH}_3+\text{H}$ ) <sup>+</sup> (w), ( $M+I$ ) <sup>+</sup> (w)
5	$M^{2+}$ , ( $M-\text{CH}_3$ ) <sup>+</sup> (m), ( $M-2\text{CH}_3+\text{H}$ ) <sup>+</sup> (m), ( $M+I$ ) <sup>+</sup> (w)
6	$M^{2+}$ , ( $M-\text{H}$ ) <sup>+</sup> (m), ( $2M-3\text{H}$ ) <sup>+</sup> (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 Ionenbildung 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. 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, gemischtvalenter Mo<sup>VI/V</sup>-Komplex; Kristallstruktur von $[(\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3)_2\text{Mo}_2^{\text{VI/V}}\text{O}_5(\text{Br}_3)_2]$

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<sup>[1]</sup>. ESR-Spektren der aktiven Formen dieser Enzyme weisen auf ein O,N,S-kordiniertes Mo<sup>V</sup>-Zentrum hin. Daraus ergibt sich, daß gemischtvalente 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 gemischtvalenten Mo<sup>VI</sup>/Mo<sup>V</sup>-Komplexes.

Die Oxidation von  $\text{L}(\text{Mo}(\text{CO})_3)^{[3]}$  mit halbkonzentrierter Salpetersäure führt zum gelben, diamagnetischen Kation  $[\text{L}_2\text{Mo}_2^{\text{VI/V}}\text{O}_5]^{2+}$  1, wobei L der facial koordinierte Ligand *N,N',N''*-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan 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  $1(\text{Br}_3)_2$ <sup>[5]</sup> liegt ein zweikerniges,  $\mu_2$ -oxo-verbrücktes Kation mit zwei pseudooktaedrisch koordinierten Molybdän(VI)-Zentren vor (Abb. 1). Jedes Mo<sup>VI</sup>-Ion ist von zwei terminalen Oxogrup-

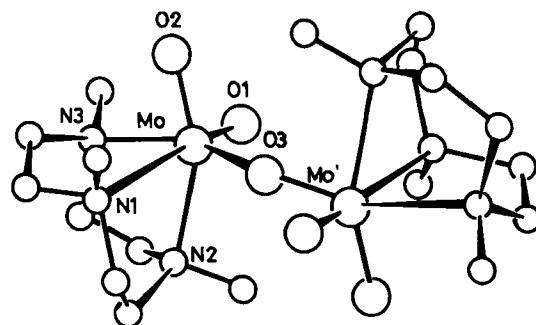


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall von  $1(\text{Br}_3)_2$ ; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]. Mo–O1 1.694(7), Mo–O2 1.696(7), Mo–O3 1.898(1), Mo–N1 2.325(8), Mo–N2 2.355(8), Mo–N3 2.290(9); O1–Mo–O2 104.7(4), O2–Mo–O3 103.6(2), O1–Mo–O3 104.4(3), N1–Mo–O3 90.0(2), N1–Mo–N2 73.2(3), N2–Mo–N3 74.2(3),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

[\*] Prof. Dr. K. 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