

Abb. 1. Positionsspezifität bei der DNA-Spaltung durch Bestrahlung von 1. Eine Lösung mit ^{32}P -5'-endmarkierten 261-bp-Fragment (Av1 *1645-XbaI 1905) des c-Ha-ras-1-Humanprotooncogens [12] und $10 \mu\text{M}$ 1 in 50 mM Natriumacodylat-Puffer (pH 7.0) wurde 20 min unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen bestrahlt. Nach Behandlung mit Piperidin (1 M, 90 °C, 20 min) wurden die DNA-Fragmente gelektrophoretisch getrennt (8% Polyacrylamid/8 M Harnstoff). Die durch die photochemische Reaktion und nachfolgende Behandlung mit Piperidin gebildeten relativen Mengen an Oligonucleotiden wurden mit einem Laser-Densitometer bestimmt. n = Nucleotid-Zahl des DNA-Fragments (von links nach rechts: 5' → 3'); A = Absorption.

nach der Bestrahlung zugegebenes Piperidin bevorzugt an der 5'-Position von 5'-GG-3'-Sequenzen. An anderen Positionen, auch an einzelnen G-Resten, trat keine Spaltung auf. Dies steht in deutlichem Gegensatz zu der durch Singulett-Sauerstoff induzierten DNA-Photospaltung, bei der die Spaltung nach Behandlung mit Piperidin in gleicher Weise an allen G-Positionen eintritt^[13]. Bei Kontrollexperimenten führte die Bestrahlung der zu 1 verwandten Naphthalimid-Derivate 2 und 5 in keinem Fall zu DNA-Spaltung, auch nach Behandlung mit Piperidin nicht. Diese Ergebnisse zeigen die entscheidende Rolle der Hydroperoxy-Gruppierung in 1 bei der spezifischen photochemischen DNA-Spaltung und widerlegen klar eine oxidative DNA-Spaltung mit aus dem angeregten Naphthalimid gebildeten Singulett-Sauerstoff.

Die DNA-Spaltung wurde durch Behandlung mit Piperidin bei 90 °C etwa zehnmal stärker; dies spricht dafür, daß das Hydroxylradikal bevorzugt mit der DNA-Base reagiert, vor allem mit Guanin, und nicht mit dem Kohlenhydrat-Rückgrat^[5c, d, e, 14]. Doppelsträngige DNA wird von Hydroxylradikalen bei Behandlung mit Piperidin normalerweise an jedem Nucleotid, allerdings mit einer gewissen Bevorzugung der G- und T-Positionen, gespalten^[5c, 15b]. Nach unserer Meinung ist daher die Spezifität der Spaltung mit 1 eine Folge der selektiven Bindung von 1 an 5'-GG-3'-Sequenzen^[16].

Diese sehr wirkungsvolle Methode zur Erzeugung von Hydroxylradikalen bietet sich auch für Anwendungen in einer Anzahl anderer biologischer Systeme an, bei denen Hydroxylradikale benötigt werden.

Eingegangen am 5. März 1991 [Z 4472]

CAS-Registry-Nummern:

1, 133803-07-8; 2, 136144-94-0; 3, 136144-95-1; 5, 136144-96-2; HO⁺, 3352-57-6.

- [1] a) B. H. Bielski, J. M. Gehicki, *Free Radicals Biol.* 1 (1977) 1; b) W. A. Pryor (Hrsg.): *Free Radicals in Biology*, Vol. 1-4, Academic Press, Orlando, FL, USA 1976-1978; c) B. Halliwell, M. C. Gunteridge, *Biochem. J.* 279 (1984) 1; d) H. Sies: *Oxidative Stress*, Academic Press, New York 1985; e) D. Shulte-Frohlinde, K. Hildenbrand in F. Minisci (Hrsg.): *Free Radicals in Synthesis and Biology*, Kluwer, Dordrecht 1989, S. 335.
- [2] Zur Photolyse oder Radiolyse von Wasser siehe [1].
- [3] I. Saito, M. Takayama, T. Matsuura, S. Matsugo, S. Kawanishi, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 883.
- [4] a) S. A. Lesko, J. L. Drocourt, Y. Shu Uin, *Biochemistry* 21 (1982) 5010; b) K. J. A. Davis, *J. Biol. Chem.* 262 (1987) 9895; c) T. M. Rana, C. F. Meares, *Bioconjugate Chem.* 1 (1990) 357.

- [5] a) R. P. Herzberg, P. B. Dervan, *Biochemistry* 23 (1984) 3934; b) J. D. Tullius, B. A. Dombroski, *Science* 230 (1985); c) S. Inoue, S. Kawanishi, *Cancer Res.* 47 (1987) 6522; d) C. von Sonntag: *The Chemical Bases of Radiation Biology*, Taylor and Francis, London 1987, S. 221; e) R. Prigodich, C. T. Martin, *Biochemistry* 29 (1990) 8017; f) D. P. Mack, J. P. Sluka, J. A. Shin, J. H. Griffin, M. I. Simon, P. B. Dervan, *ibid.* 29 (1990) 6561.
- [6] a) T. M. Rana, C. F. Meares, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2457; b) A. Schepartz, B. Cuenoud, *ibid.* 112 (1990) 3247; c) D. Hoyer, H. Cho, P. G. Schultz, *ibid.* 112 (1990) 3249.
- [7] $F_p = 142$ –145 °C (Zers.); UV (CH₃CN): λ_{max} [nm] = 340 (lg ϵ = 4.20), 357 (4.38), 377 (4.45); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 3.59 (s, 6 H), 4.40 (dd, J = 2.8, 14 Hz, 2 H), 4.67 (dd, J = 8.2, 14 Hz, 2 H), 4.91 (dd, J = 2.8, 8.2 Hz, 2 H), 8.85 (s, 4 H), 9.56 (s, 2 H, OOH); MS: m/z 446 (M^+), 410.
- [8] Die Quantenausbeute wurde mit Phenylglyoxalsäure (ϕ = 0.72 bei 365 nm) als Actinometer bestimmt.
- [9] E. Finkelstein, G. M. Rosen, E. J. Rauckman, *Arch. Biochem. Biophys.* 20 (1980) 1.
- [10] Intramolekulare Elektronenübertragung von der Methoxygruppe der Seitenkette würde ein ähnliches Diradikal 4 liefern; siehe a) P. H. Mazzochi, *Org. Photochem.* 5 (1981) 421; b) W. M. Horspool in J. D. Coyle (Hrsg.): *Photochemistry in Organic Synthesis*, Royal Society of Chemistry, London 1986, S. 61.
- [11] Zugabe von Natriumbenzoat (1 mM) in Gegenwart von $10 \mu\text{M}$ 1 führte zu vollständiger Hemmung der Bildung von DNA der Form III und einer verminderten Ausbeute an DNA der Form II.
- [12] K. Yamamoto, S. Kawanishi, *J. Biol. Chem.* 264 (1989) 15435.
- [13] a) T. Friedman, D. M. Brown, *Nucleic Acids Res.* 5 (1978) 615; b) S. Kawanishi, S. Inoue, S. Sano, *J. Biol. Chem.* 261 (1986) 6090; c) W. Blau, D. T. Croke, J. M. Kelly, D. J. McConnell, C. OhUigin, W. J. M. Van der Putten, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 751.
- [14] Die zur direkten DNA-Spaltung führende Reaktivität von Hydroxylradikalen gegenüber Ribose-Einheiten ist bekanntlich deutlich geringer als die gegenüber Purin- und Pyrimidin-Basen [15].
- [15] a) S. Steeken, *Chem. Rev.* 89 (1989) 503; b) M. Dizdaroglu, O. I. Aruoma, B. Halliwell, *Biochemistry* 29 (1990) 8447, zit. Lit.
- [16] Die durch Gleichgewichtsdialyse bestimmte Bindungskonstante von 1 an Kälberthymus-DNA betrug 1.50×10^4 .

Erzeugung von kolloiden Übergangsmetallen in organischer Phase und ihre Anwendung in der Katalyse**

Von Helmut Bönnemann*, Werner Brijoux,
Rainer Brinkmann, Eckard Dinjus, Thomas Joußen,
Barbara Korall

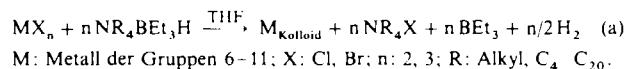
Professor Kurt Schaffner zum 60. Geburtstag gewidmet

Kolloide Übergangsmetalle mit enger Partikelgrößenverteilung sind von großem Interesse für die Katalyse, denn sie ermöglichen, katalytische Prozesse in homogener und heterogener Phase an weitgehend einheitlichen Metallpartikeln zu studieren^[1]. Die Erzeugung und Stabilisierung kolloider Edelmetalle in Wasser ist gut bekannt^[2] und wurde kürzlich durch spezielle Komplexliganden wesentlich verbessert^[3]. Hier berichten wir über eine allgemeine Herstellungsmethode für Metallkolloide von Elementen der Gruppen 6–11 in organischer Phase. Die Metallsalze werden in THF suspendiert und mit Tetraalkylammoniumhydrotriorganoboraten umgesetzt

[*] Prof. Dr. H. Bönnemann, Dr.-Ing. W. Brijoux,
Dipl.-Ing. R. Brinkmann, Dr. T. Joußen, Dipl.-Chem. B. Korall
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 101353, D-4330 Mülheim an der Ruhr
Dr. E. Dinjus
Chemische Fakultät, Universität Jena

[**] Dr. G. Block und E. Schauf (Krupp Industrietechnik GmbH, Essen) danken wir für TEM-Aufnahmen mit Hitachi H 600/2 bei 100 kV. Dr. B. Tesche (Fritz-Haber-Institut, Berlin) danken wir für TEM-Aufnahmen mit dem Siemens Elmiskop 102 bei 100 kV und DEEKO 100 bei 100 kV. Drs. R. Brand, B. M. Desperryroux, A. Freund, U. Ohlrogge (Degussa AG, Hanau) danken wir für die Überlassung der Katalysator-Testvorschriften und für Edelmetallchemikalien.

[Gl. (a)], die aus Ammoniumhalogeniden und Alkalimetallhydroorganoboraten^[4] leicht zugänglich sind. Unter Wasserstoffentwicklung resultieren im Durchlicht braunrot gefärbte Metallkolloidlösungen, aus denen nur ein geringer Teil des reduzierten Metalls ausfällt. Das als Nebenprodukt gebildete Ammoniumsalz wirkt als Schutzkolloid für die Metallpartikel, so daß der Zusatz externer Stabilisatoren entfällt. Die filtrierten Kolloidlösungen sind monatelang stabil.



In einigen Fällen konnten wir die Metallkolloide bereits in Pulverform isolieren. Dazu wird die Lösung bei Raumtemperatur im Hochvakuum eingedampft, der wachsartige Rückstand in Ether oder Ethanol aufgenommen und das Kolloid durch Zusatz eines dritten Lösungsmittels ausgefällt (Einzelheiten siehe Tabelle 1 und Arbeitsvorschrift). Die grau-schwarzen Metallkolloidpulver sind in THF und anderen organischen Solventien sehr gut löslich (bis zu 1 gAt Metall L⁻¹). Elementaranalysen der isolierten Metallkolloide und massenspektrometrische Befunde zeigen das Vorhandensein von NR₄X. Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, daß sich an der vermutlich negativ geladenen Oberfläche des Metallkerns Tetraalkylammonium-Ionen anlagern (Abb. 1). Die Abschirmung des Metallkerns durch große, lipophile Alkylgruppen erklärt auch die bemerkenswerte Löslichkeit der Metallkolloide in organischen Solventien sowie ihre ungewöhnliche Stabilität.

Die isolierten Metallkolloide wurden elektronenmikroskopisch untersucht, und von den Ru-, Co-, Rh-, Pd-, Pt-Kolloiden sowie dem Coreduktionsprodukt Pt/Rh liegen erste Ergebnisse vor. Eine Größenabschätzung anhand von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen der isolierten Kolloide (bei einer Vergrößerung von 2.5 × 10⁵ : 1, 3.6 × 10⁵ : 1 und 1.2 × 10⁶ : 1) ergab eine recht enge Partikelgrößenverteilung (Tabelle 1). Bei Rhodium und Ruthenium liegt das Verteilungsmaximum bei kleineren Metallassoziaten, bei Platin und Palladium dagegen bei größeren Clustern.

TEM-Aufnahmen des Pt/Rh-Coreduktionsproduktes zeigen ein Kolloid mit enger Größenverteilung (Maximum ca. 2 nm). Ob es sich dabei um das Kolloid einer Pt/Rh-Legierung handelt, muß noch durch Röntgendiffraktions- und ESCA-Untersuchungen geklärt werden.

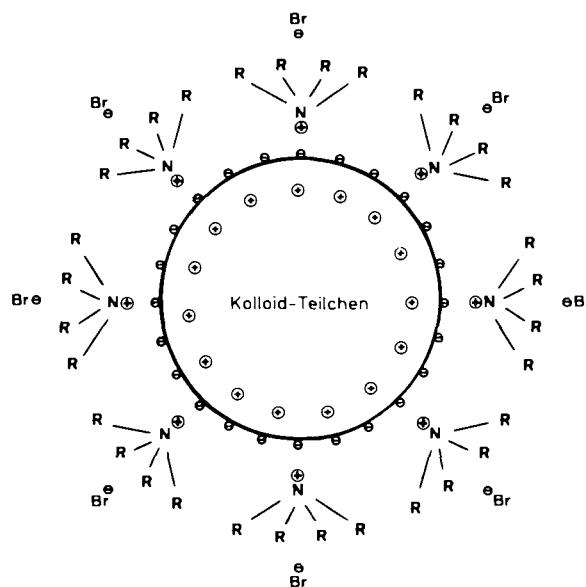


Abb. 1. Stabilisierung des Metallkerns mit NR₄Br.

Die Metallkolloide lassen sich in Lösung an Trägeroberflächen adsorbieren, wobei die Partikelgröße (nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen) ohne Bildung größerer Metallagglomerate erhalten bleibt und eine sehr gleichmäßige Verteilung der Metallpartikel auf dem Träger erreicht wird. Die trägergebundenen Metallkolloide sind effektive Katalysatoren für die Hydrierung ungesättigter Verbindungen wie Kohlenmonoxid, C-C-, C-O-, C-N-Mehrfachbin-

Tabelle 1. Herstellung von Metallkolloiden in Lösung oder isolierter Form.

Nr. Edukt	Reduktionsmittel	Reaktionsbed.	Produkt	Aufarbeitung		Isoliertes Kolloid	Teilchengröße [nm][a]	
				t [h]	T [°C]			
1 CrCl ₃	NBu ₄ BEt ₃ H	1	tiefrot bis schwarz					
2 MnCl ₂	NBu ₄ BEt ₃ H	1	tiefrot bis schwarz					
3 RuCl ₃	N(octyl) ₄ BEt ₃ H	2	dunkelfrotbraun bis schwarz Ru nahezu vollständig gelöst	Ethanol	Pentan	68.72	1–2	
4 OsCl ₃	NBu ₄ BEt ₃ H	1	tiefrot bis schwarz					
5 CoBr ₂	N(octyl) ₄ BEt ₃ H	3	dunkelbraun bis schwarz Co vollständig gelöst	Ethanol	Ether	60.50	1.2–2 4.5–5.5 [b]	
6 RhCl ₃	N(octyl) ₄ BEt ₃ H	3	40	tiefrot bis schwarz Rh vollständig gelöst	Ether	Ethanol	73.40	1.3–2 3–4 [b]
7 IrCl ₃	N(octyl) ₄ BEt ₃ H	1	50	dunkelrot bis schwarz Ir nahezu vollständig gelöst	Ethanol	Ether	65.55	
8 NiBr ₂	N(octyl) ₄ BEt ₃ H	6	23	dunkelrot bis schwarz Ni vollständig gelöst	Ethanol	Ether	66.13	1–5
9 PdCl ₂	N(octyl) ₄ BEt ₃ H	1	23	tiefbraun bis schwarz Pd vollständig gelöst	Ether	Ethanol	83.62	1–6
10 PtCl ₂	N(hexyl) ₄ BEt ₃ H	2	23	tiefsbraun bis schwarz Pt zu 80% gelöst				
11 PtCl ₂	N(octyl) ₄ BEt ₃ H	2	23	tiefsbraun bis schwarz Pt zu 80% gelöst	Ether	Ethanol	64.46	1–5
12 PtCl ₂	N(decyl) ₄ BEt ₃ H	2	23	tiefsbraun bis schwarz Pt zu 80% gelöst				
13 PtCl ₂ /RhCl ₃	N(octyl) ₄ BEt ₃ H	1	50	tiefrot bis schwarz Rh vollständig, Pt nahezu vollständig gelöst	Ether	Ethanol	Pt: 24.45 Rh: 24.09	1–4

[a] 10% Fehler; [b] Nebenmaximum.

dungssysteme sowie für die Hydrierung aromatischer Verbindungen. Darüber hinaus eignen sich die freien Pd- und Ni-Kolloide zur selektiven Hydrierung von Naturstoffen und Naturstoffgemischen wie Sojabohnenöl. Die Aktivität α des Rhodiumkolloids auf Aktivkohleträger bei der Hydrierung von *n*-Butyronitril, ermittelt als unter definierten Bedingungen^[5] aufgenommenes H₂-Volumen pro g Katalysator und Minute, wurde in einer Reihe von Versuchen mit der Aktivität eines konventionell hergestellten Rhodiumkatalysators verglichen. Beide Systeme enthielten 5% Rh auf Aktivkohle der gleichen Lieferung. Die gemittelte Aktivität des Rh-Kolloidkatalysators ($\alpha = 140$ NmL) übertraf den technischen Standard ($\alpha = 80$ NmL) um den Faktor 1.75. Dotiert man den Aktivkohleträger durch Behandlung mit Bis(η^6 -toluol)titann^[6] in THF zunächst mit 0.2% Titan und belegt anschließend mit 5% Rh-Kolloid, so steigt die gemessene Hydrieraktivität ($\alpha = 195$ NmL) des auf den Träger aufgebrachten Rh-Kolloidkatalysators im Vergleich zum technischen Standardkatalysator sogar um den Faktor 2.3 an. Ein mit 1% Ti dotierter Pd-Kolloidkatalysator (5% auf Aktivkohle) übertrifft den entsprechenden technischen Standardkatalysator bei der Hydrierung von Zimtsäure um den Faktor 1.7 ($\alpha = 600$ NmL). Der entsprechende Pt-Kolloidkatalysator (1% Ti, 5% Pt auf Aktivkohle; $\alpha = 810$ NmL) verbessert den technischen Standardkatalysator bei der Hydrierung von Crotonsäure um den Faktor 2.1. Versuche zur Isolierung und Charakterisierung weiterer Metallkolloide, zu ihrer Anwendung in der Katalyse und zum Dotierungseffekt niedervalenter früher Übergangsmetalle werden momentan durchgeführt.

Arbeitsvorschriften

Tetraoctylammoniumtriethylhydroborat: Zu einer Lösung von 160.04 g (292.67 mmol) $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$ in 350 mL THF unter Schutzgas werden unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min 250 mL einer 1.17 M Lösung von $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$ in THF getropft, wobei KBr ausfällt. Nach 1 h kühlte man die Reaktionsmischung 16 h lang auf ca. 0 °C. Den voluminösen weißen Niederschlag filtriert man über eine D4-Glasfritte ab, wascht mit ca. 150 mL THF nach und erhält das Tetraoctylammoniumhydrotriethylborat als farblose 0.371 M Lösung, die unterhalb 0 °C aufbewahrt wird.

Rhodiumkolloid: Eine Suspension von 2.79 g (13.33 mmol) RhCl_3 in 500 mL THF wird unter Schutzgas und Rühren bei 40 °C innerhalb 1 h mit 100 mL einer 0.4 M Lösung von $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{BEt}_3\text{H}$ in THF versetzt. Während weiterer 2 h bei 40 °C löst sich das RhCl_3 vollständig auf. Nach 15 h bei Raumtemperatur erhält man eine völlig klare, tiefrot-schwarz gefärbte Lösung. Nach Verdampfen der flüchtigen Bestandteile trocknet man den schwarz-braunen, wachsartigen Rückstand 3 h bei 40 °C und 10^{-3} mbar. Das Produkt (22.3 g) ist löslich in THF, Ether, Toluol, Aceton, unlöslich dagegen in Ethanol und enthält 6.1% Rh. Der Rückstand wird an Luft in 500 mL technischem Ether gelöst und mit 50 mL unvergärteltem Ethanol versetzt, wobei sich ein grau-brauner Niederschlag abscheidet. Diesen läßt man ca. 1 h absitzen und drückt unter Schutzgas die überstehende klare Lösung ab. Es wird zweimal mit einer Mischung aus 90 mL Ether/10 mL Ethanol gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum (10^{-3} mbar, 20 min, 25 °C) resultiert 1.24 g graues Rhodiumkolloidpulver, sehr gut löslich in THF, gut löslich in Aceton, weniger löslich Toluol, unlöslich in Ether. Elementaranalyse: Rh: 73.40% N: 30.30% C: 16.57% H: 3.13%. Massenspektrum: Massen charakteristische Ionen: 36: HCl (Abspaltung bei höherer Temperatur), 353: $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ (Hauptmenge).

Belegen von Aktivkohle mit Rhodiumkolloid: 3.0 g Aktivkohle werden unter Argon mit 30.6 mg Bis(η^6 -toluol)titann in 50 mL Pentan vorbehandelt, getrocknet und in ca. 50 mL wasserfreiem THF suspendiert. Unter kräftigem Rühren versetzt man innerhalb 30 min mit 234 mg Rhodiumkolloid in 50 mL THF. Man filtriert über eine D4-Glasfritte von der völlig farblosen, metallfreien Lösung ab und trocknet die Rhodiumkolloid-belegte Aktivkohle im Hochvakuum (10^{-3} mbar) 16 h bei Raumtemperatur, wobei ca. 10% Lösungsmittel adsorbiert bleiben. Die so belegte Aktivkohle enthält 5% Rh und 0.2% Ti bezogen auf lösungsmittelfreies Produkt. Nach 2 h Begasen mit Schutzgas, das 0.2 Vol-% O_2 enthält, ist der Katalysator einsatzfähig.

Eingegangen am 24. Mai 1991 [Z 4649]

[1] G. Schmid in R. Ugo (Hrsg.): *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 7, Kluwer, Dordrecht 1990, S. 1-77.
 [2] G. Lagaly, *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.*, 5. Aufl., Vol. A 7 (1986) 341-367.

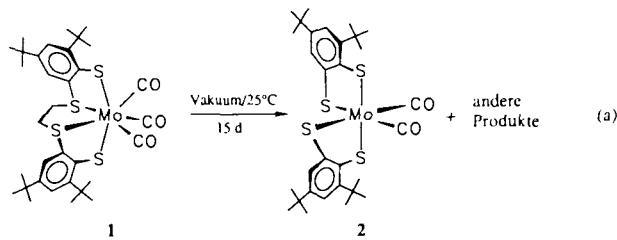
- [3] G. Schmid, A. Lehnert, *Angew. Chem. 101* (1989) 733; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 780.
- [4] R. Köster, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th Ed., Band XIII/3b (1983) 789.
- [5] Wasserstoffdruck 1 bar, Temperatur 40 ± 0.5 °C, Eduktkonzentration 1.04 mol L⁻¹, Katalysatoreinsatz 0.3-1 g, Rührerdrehzahl 2000 U min⁻¹, Lösungsmittel 100 mL Ethanol DAB 7.
- [6] a) F. G. N. Cloke, M. F. Lappert, G. A. Lawless, A. C. Swain, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1667-1668; b) M. T. Anthony, M. L. H. Green, D. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 1419; c) P. N. Hawker, E. P. Kündig, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 730.

[Mo(CO)₂(^{bu}S₂)₂] und [Mo(CO)(PPh₃)(^{bu}S₂)₂]: CO-Koordination an [Mo-S]-Zentren mit Mo in hohen Oxidationsstufen **

Von Dieter Sellmann*, Franz Grasser, Falk Knoch und Matthias Moll

Carbonylmetallkomplexe mit Metallen in hohen Oxidationsstufen sind üblicherweise instabil^[1] und deshalb selten^[2]. Können solche Verbindungen in Nitrogenasen auftreten? Die schwefelkoordinierten Mo-Atome der aktiven Zentren von Fe/Mo-Nitrogenasen weisen wahrscheinlich die hohe Oxidationsstufe + IV auf^[3], und trotzdem werden sie als Koordinationsstelle für das N_2 -Molekül ebenso wie für den Nitrogenasehemmer CO postuliert^[4]. Um Modellverbindungen für Fe/Mo-Nitrogenasen zu erhalten, wurde oftmais versucht, N_2 oder CO an hochvalente [Mo-S]-Zentren zu binden^[5].

Wir haben jetzt einen solchen CO-Komplex mit Molybdän in hoher Oxidationsstufe nach Gleichung (a) erhalten. In einer



ungewöhnlichen Redoxeliminierung spaltet der Mo^{II}-Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_3(^{bu}\text{S}_4)]$ I ($^{bu}\text{S}_4^{2-} = 1,2\text{-Bis}(3,5\text{-di-}tert\text{-butyl-}2\text{-mercaptophenylthio})\text{ethan}(2-)$)^[6] im Hochvakuum CO sowie C_2H_4 ab unter Bildung von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(^{bu}\text{S}_2)_2]$ 2. Komplex 2 hat ein Mo^{IV}-Zentrum, an das neben CO ausschließlich biologisch relevante Dithiolato-Donoren gebunden sind.

Das leuchtend blauviolette 2 ist bei Raumtemperatur stabil und weist in *n*-Pentan zwei intensive hochfrequente CO-IR-Banden bei $\tilde{\nu} = 2041$ und 2006 cm^{-1} auf. Die Zahl der Banden, ihre absolute Lage und die im Vergleich zu I ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2028, 1951\text{ cm}^{-1}$ in *n*-Pentan) wesentlich höheren Frequenzen beweisen, daß in 2 *cis*-ständige CO-Liganden an ein elektronenarmes, hochvalentes [Mo-S]-Zentrum gebunden sind.

[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. F. Grasser, Dr. F. Knoch, Dr. M. Moll
 Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg
 Egerlandstraße 1, W-8520 Erlangen

[**] $^{bu}\text{S}_2^{2-} = 3,5\text{-Di-}tert\text{-butyl-}1,2\text{-benzoldithiolat}(2-)$. Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 74. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. 73. Mitteilung: D. Sellmann, P. Lechner, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch.*, im Druck.