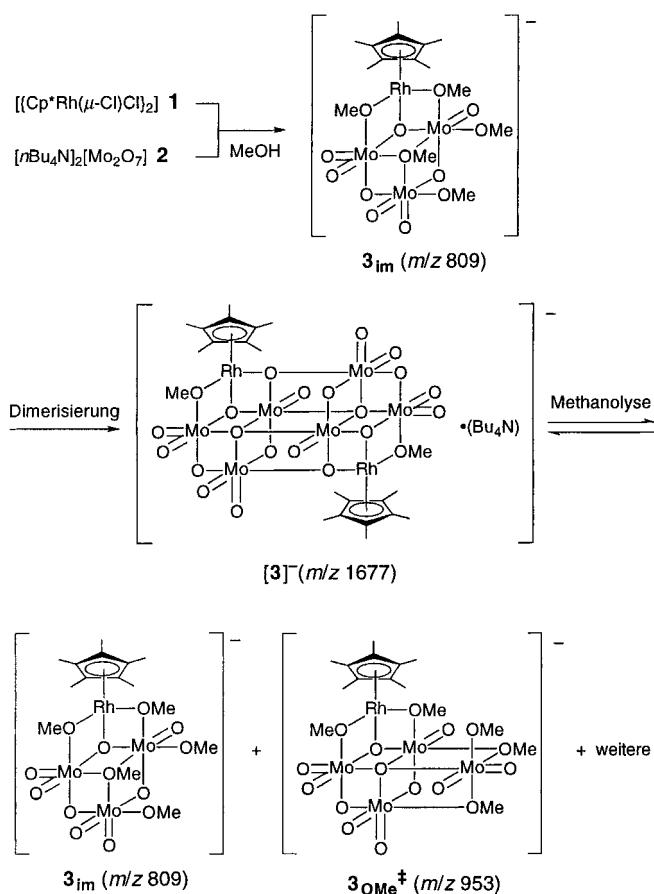


Orwar, R. N. Zare, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1801; f) J. Enderlein, D. L. Robbins, W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, R. A. Keller, *Bioimaging* **1997**, *5*, 88; g) H. P. Lu, X. S. Xie, *Nature* **1997**, *385*, 143; h) S. Xie, R. N. Zare, *Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1997**, *26*, 567.

- [7] Einzelmoleküle wurden mit einem konfokalen Fluoreszenzspektrometer, wie es von Eigen und Rigler entwickelt wurde, detektiert.^[6a,b] Fluoreszierende Photonen wurden gesammelt, indem der gefilterte Fluoreszenzstrahl durch eine Lochblende von $1\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser gelenkt und dieses Licht auf einen Einzelphotonen erfassenden Silicium-Lawinendetektor (EG&G SPCM-100) fokussiert wurde.
- [8] Durch den Atmosphärenwechsel im Ballon zwischen Argon oder Stickstoff und Kohlendioxid wurde der Schalter betätigt. Dies wurde durch langsames Spülen und Befüllen mit dem entsprechenden Gas erreicht.
- [9] Die Tatsache, daß das wiederhergestellte Signal (Abbildung 3c) von **1** stammt, wurde durch zwei Beobachtungen verifiziert. Erstens wiesen die detektierten Übergänge eine Diffusionszeit auf, die mit der von **1** identisch war ($t_d = 55 + 5\text{ ms}$), wie anhand der Autokorrelationsfunktion zu erkennen ist (nicht gezeigt). Zweitens war die Reaktion von **1** mit Kohlendioxid reversibel, was durch unabhängige ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung dieses Prozesses in größerem Maßstab gezeigt wurde.



Schema 1. Für die Bildung von **3** über das Intermediat **3_{im}**, das durch Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten **2** in MeOH bei -78°C entsteht, vorgeschlagener Mechanismus. Die Methanolysen und Gleichgewichtseinstellung von **3** führt zu **3_{im}**, **3_{OMe}‡** und anderen Produkten.

Direkter Elektrospray-Ionisationsmassenspektrometrischer Nachweis von $[\text{Cp}^*\text{RhMo}_3\text{O}_8(\text{OMe})_5]^-$, dem Schlüsselintermediat bei der Bildung der Doppelregal-Oxidcluster $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2\text{Mo}_6\text{O}_{20}(\text{OMe})_2]^{2-}$ **

Satoshi Takara, Seiji Ogo,* Yoshihito Watanabe, Koji Nishikawa, Isamu Kinoshita und Kiyoshi Isobe*

Metallorganische Oxidcluster mit kubischen und unvollständigen kubischen Gerüsten sind als homogene und heterogene Katalysatoren für die Oxidation und die Metathese ungesättigter Kohlenwasserstoffe von großem Nutzen.^[1] Vor kurzem fanden wir, daß die Reaktion von $[(\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl})_2]$ **1** ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) mit vier Äquivalenten $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_7]$ **2** in MeOH quantitativ zum Doppelregal-Oxidcluster $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2\text{Mo}_6\text{O}_{20}(\text{OMe})_2]$ **3** führt, der ein kubisches Gerüst aufweist, in dem einige der Ecken fehlen (Schema 1).^[2] Dieser reagiert – abhängig von den Reaktionsbedingungen – zum flächenverknüpften Dreifachkuban-Cluster $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_4\text{Mo}_4$

$\text{O}_{16}]$, zum unvollständigen Doppelkuban-Cluster $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{OMe})_4]$ und zum flächenverknüpften Vierfachkuban-Cluster $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_4\text{Mo}_6\text{O}_{22}]$.^[2, 3] Die Aufklärung des Mechanismus der Bildung dieser Cluster sollte es ermöglichen, Strategien zur Synthese erwünschter Oxidcluster-Katalysatoren für Kohlenwasserstoff-Umwandlungen zu entwickeln.

Wir untersuchten den Mechanismus der Bildung von **3** mittels Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS).^[4] Diese Methode erlaubt es uns, in Lösung gebildete, instabile Spezies nachzuweisen.^[5] Im folgenden berichten wir über den direkten Nachweis von $[\text{Cp}^*\text{RhMo}_3\text{O}_8(\text{OMe})_5]^-$ **3_{im}** (m/z 809), einem Schlüsselintermediat bei der Bildung von **3** durch Reaktion von **1** und **2** in MeOH bei -78°C , mittels ESI-MS.

Das ^{95}Mo -NMR-Spektrum von **2** in MeOH zeigt ein Signal ($\delta = -15$, Standard: Na_2MoO_4), das aufgrund eines raschen Austauschs zwischen verschiedenen im Gleichgewicht vorliegenden Mo-Spezies sogar bei -50°C breit war.^[6] Das im Bereich von m/z 1200 bis 250 aufgenommene Anion-ESI-Massenspektrum einer gekühlten Lösung (-78°C , Aceton/Trockeneis-Bad) von **2** in MeOH (Abbildung 1a) bestätigte, daß **2** als eine Mischung aus Di- ($[\text{nBu}_4\text{NMo}_2\text{O}_7]^-$ (m/z 546), $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OMe})_5]^-$ (m/z 412)^[7] und $[\text{H}_3\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{OMe})_2]^-$ (m/z 369)^[7]), Tri- ($[\text{nBu}_4\text{NMo}_3\text{O}_{10}]^-$ **Mo₃** (m/z 690)), Tetra- ($[\text{nBu}_4\text{NMo}_4\text{O}_{13}]^-$ (m/z 834)), Penta- ($[\text{nBu}_4\text{NMo}_5\text{O}_{16}]^-$ (m/z

[*] Prof. K. Isobe, Dr. S. Takara, K. Nishikawa, Dr. I. Kinoshita
Department of Material Science, Graduate School of Science
Osaka City University
3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585 (Japan)
Fax: (+81) 6-6690-2753
E-mail: isobe@sci.osaka-cu.ac.jp
Dr. S. Ogo, Prof. Y. Watanabe
Institute for Molecular Science
Myodaiji, Okazaki 444-8585 (Japan)
Fax: (+81) 564-54-2254
E-mail: ogo@ims.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch einen Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur an K.I. (Nr. 10149101), S.O. (Nr. 09740503) und Y.W. (Molecular Biometallics) gefördert.

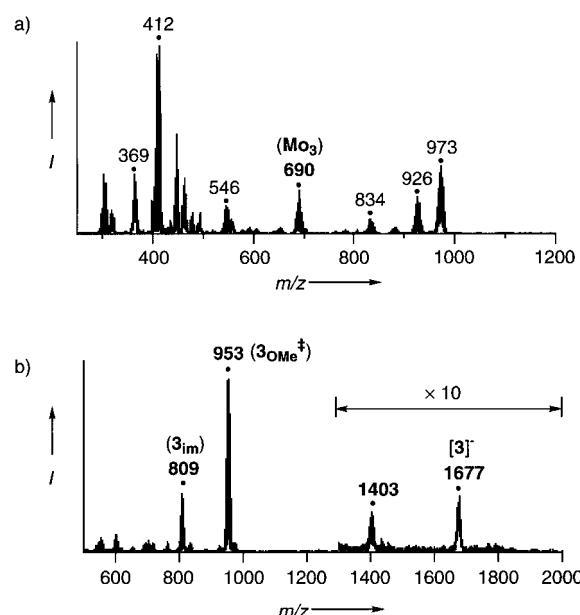
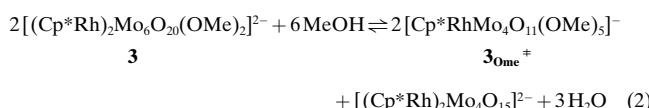
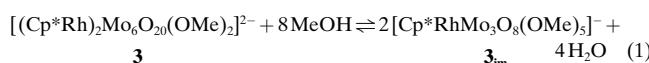


Abbildung 1. Negativ-Ionen-ESI-Massenspektren gekühlter Lösungen (-78°C) von **2** (a) und **3** (b) in MeOH. Einzelheiten siehe Text. I = relative Intensität.

973)) und Hexamolybdaten ($[\text{HMn}_6\text{O}_{18}(\text{OMe})_2]^-$ (m/z 926)^[7]) vorliegt, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Obwohl alle diese Spezies an der Bildung von **3** beteiligt sein könnten, ist die Trimolybdat-Verbindung **Mo₃** hierfür sehr wahrscheinlich am besten geeignet, denn die $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ -Einheit von **Mo₃** ist in Form einer $\{\text{Mo}(\text{O})_2\}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-O})_3$ -Gruppe ein entscheidender Bestandteil der Struktur von **3**.^[8]

Das im Bereich von m/z 2000 bis 1300 aufgenommene Negativ-Ionen-ESI-Massenspektrum einer gekühlten Lösung (-78°C) von **3** in MeOH zeigt zwei schwache Peakgruppen bei m/z 1677 und 1403, die dem Molekülion von **3** entsprechen ($[\mathbf{3}^-]: [\text{nBu}_4\text{N}(\text{Cp}^*\text{Rh})_2\text{Mo}_6\text{O}_{20}(\text{OMe})_2]^-$) bzw. einem ionischen Fragment von **3** ($[\mathbf{3} - \text{nBu}_4\text{N} - \text{OMe}]^-: [(\text{Cp}^*\text{Rh})_2\text{Mo}_6\text{O}_{20}(\text{OMe})]^-$) (Abbildung 1b). Im Bereich von m/z 1300 bis 100 zeigt das Massenspektrum zwei ausgeprägte Peaks bei m/z 953 (relative Intensität $I = 100\%$) und 809 ($I = 34\%$). Diese entsprechen den durch Methanolysen erhaltenen Spezies $[\text{Cp}^*\text{RhMo}_4\text{O}_{11}(\text{OMe})_5]^-$ **3_{OMe}⁺** bzw. $[\text{Cp}^*\text{RhMo}_3\text{O}_8(\text{OMe})_5]^-$; letztere hat die gleiche Molekülmasse wie **3_{im}** [Schema 1, Gl. (1), (2)].^[9] Bemerkenswert ist, daß der Cluster **3** einer Methanolysen unterliegt und dadurch zur gleichen Spezies wie die Zwischenverbindung **3_{im}** führt, die durch die Reaktion von **1** mit **2** entsteht (siehe unten). Mit **3_{im}** und **3_{OMe}⁺** wurden auch MS/MS-Messungen durchgeführt.^[10]



Gleichzeitig verfolgten wir während der Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten **2** in MeOH (-78°C)^[11] über eine Schnellabtastung die Änderungen der Intensität dreier ausgewählter

Signale (m/z 690 (**Mo₃**), 809 (**3_{im}**) und 953 (**3_{OMe}⁺**); Abbildung 2). Nach dem Mischen der Reagentien nahm die Intensität des Peaks bei m/z 690 rasch ab (Abbildung 2b, c, e), während die der Peaks bei m/z 809 und 953 zunahm. Glücklicherweise stellten wir eine zeitliche Verzögerung (ca. 2.4 s) zwischen dem Auftreten der Signale bei m/z 953 und 809

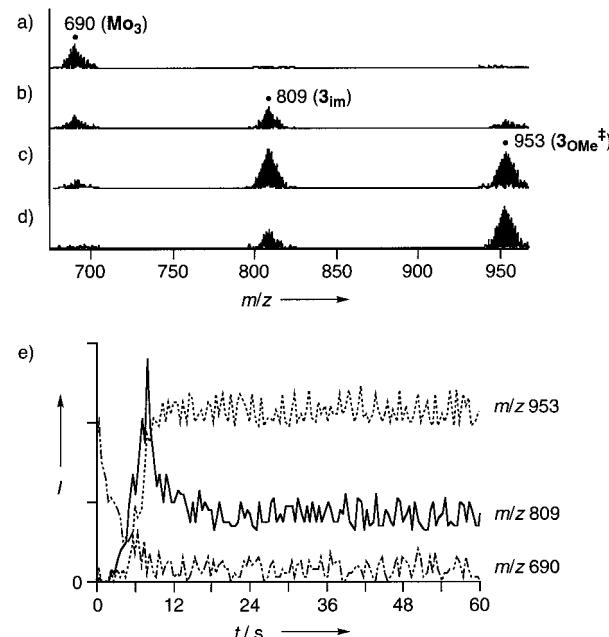


Abbildung 2. Zeitabhängigkeit der drei ausgewählten Peaks bei m/z 690 (**Mo₃**), 809 (**3_{im}**) und 953 (**3_{OMe}⁺**) im Verlauf der Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten **2** in gekühltem MeOH (-78°C). Die Reaktion wurde durch simultanes und schnelles Abtasten mittels ESI-MS verfolgt (siehe Lit. [11] und *Experimentelles*). a) Vor dem Mischen von **1** und **2**; b) 5.4 s nach dem Mischen; c) 7.8 s nach dem Mischen; d) 12.6 s nach dem Mischen; e) Veränderungen der Intensität der drei ausgewählten Peakgruppen als Funktion der Zeit.

fest (Abbildung 2b und c). Dies läßt darauf schließen, daß zunächst das Intermediat **3_{im}** entsteht, das dann zu **3** dimerisiert, welches mit **3_{im}** und **3_{OMe}⁺** im Gleichgewicht steht [Gl. (1), (2); Schema 1].^[9] Vermutlich führen die Bildung von **3** und das Gleichgewicht zu der Verzögerung. 7.8 s nach dem Mischen (Abbildung 2c–e) erhöhte sich die Intensität des Peaks bei m/z 953 etwas und blieb dann konstant, während sich die Intensität des Peaks bei m/z 809 erheblich verringerte und dann konstant blieb. Dieser Intensitätsabfall wird vermutlich dadurch verursacht, daß **3_{im}** 1) überwiegend durch die Bildung von **3** verbraucht und 2) nur in einem geringeren Maß durch die Methanolysen von **3** nachgeliefert wird.^[12] Nach dem Verschwinden von **Mo₃** (Abbildung 2d, e) blieben die Intensitäten der Peaks bei m/z 809 und 953 konstant.^[13]

Um das Vorliegen der Methoxoliganden in **3_{im}** zu bestätigen, wurde die Reaktion von **1** mit **2** bei -78°C in CD_3OD durchgeführt. Der ESI-MS-Peak bei m/z 809 ($[\text{Cp}^*\text{RhMo}_3\text{O}_8(\text{OCH}_3)_5]^-$) ist nun nach m/z 824 ($[\text{Cp}^*\text{RhMo}_3\text{O}_8(\text{OCD}_3)_5]^-$) verschoben; die markierten Methoxoliganden (OCD_3) sind also in **3_{im}** eingebaut werden. Von den vielen möglichen geometrischen Isomeren von **3_{im}** schlagen wir das in Schema 1 dargestellte Isomere vor, das unter Abspaltung von Methoxoliganden spontan zu **3** dimerisiert. Eine ähnliche

spontane Selbstorganisation unter Verwendung von Methoxoliganden als Abgangsgruppen tritt bei $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_4\text{Mo}_6\text{O}_{22}]$ auf.^[3b] Das MS/MS-Fragmentierungsmuster von $\mathbf{3}_{\text{im}}$ stützt die vorgeschlagene Struktur.^[10]

Mit MeCN als Lösungsmittel entsteht aus **1** und **2**^[6] selektiv der Dreifachkuban-Oxidcluster $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$,^[2, 3a] nicht aber **3**. Für die Bildung von **3**, das zwei Methoxoliganden enthält, über die Zwischenverbindung $\mathbf{3}_{\text{im}}$ mit fünf Methoxoliganden ist demzufolge der Einsatz von MeOH als Lösungsmittel entscheidend.

Experimentelles

Die experimentell festgestellte Verteilung der Isotopomere aller in dieser Untersuchung diskutierten Ionen stimmt gut mit den berechneten Werten überein.

Arbeitsvorschrift: Vor jeder Messung wurde die Zuleitung (Quarzglas-Kapillare, Länge ca. 400 mm, 0.075 mm Innendurchmesser) im System vorgekühlt, indem sie mit auf -78°C abgekühltem (Aceton/Trockeneis-Bad) MeOH durchgespült wurde. Die mit einem Thermoelement (Anritu, HFT-50) gemessene Temperatur des Zerstäubers des API-300-Tripel-Quadrupol-Massenspektrometers (PE-Sciex) betrug ungefähr 25°C . Bei -78°C wurde nach der Schlenk-Methode eine Lösung von **1** (0.25 mm) in MeOH (2 mL) rasch zu einer Lösung von **2** (0.50 mm) in MeOH (2 mL) gegeben. Die resultierende Lösung wurde dann sofort (innerhalb 1 s nach dem Mischen) mit einem konstanten Ar-Druck (0.1 MPa) durch die Quarzglaskapillare zum Zerstäuber transportiert. Der Zerstäuber wurde bei einem Potential von -4.5 kV gehalten und komprimierter N_2 zur Vernebelung der Flüssigkeit eingesetzt. Das an die Öffnung angelegte Potential wurde bei -25 V gehalten. Die Negativ-Ionen-ESI-Massenspektren wurden im Bereich von m/z 100 bis 2000 aufgenommen. Die MS/MS-Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Eingegangen am 22. Januar,

veränderte Fassung am 12. Juli 1999 [Z 12949]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3051–3053

Stichwörter: Cluster • Katalysatoren • Massenspektrometrie
• Zwischenstufen

- [1] a) C. Zhang, Y. Ozawa, Y. Hayashi, K. Isobe, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, C21–C25; b) K. Isobe, A. Yagasaki, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 524–529; c) K. Takahashi, M. Yamaguchi, T. Shido, H. Ohtani, K. Isobe, M. Ichikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1301–1303; d) M. Ichikawa, W. Pan, Y. Imada, M. Yamaguchi, K. Isobe, T. Shido, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *107*, 23–38.
- [2] S. Takara, T. Nishioka, I. Kinoshita, K. Isobe, *Chem. Commun.* **1997**, 891–892.
- [3] a) Y. Hayashi, K. Toriumi, K. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3666–3668; b) Y. Do, X. Z. You, C. Zhang, Y. Ozawa, K. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5892–5893.
- [4] a) C. M. Whitehouse, R. N. Dreyer, M. Yamashita, J. B. Fenn, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 675–679; b) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science* **1989**, *246*, 64–70; c) R. D. Smith, J. A. Loo, C. G. Edmonds, C. J. Barinaga, H. D. Udseth, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 882–899; d) I. Jardine, *Nature* **1990**, *345*, 747–748; e) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, *9*, 37–70; f) P. Kebarle, L. Tang, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 972A–986A, zit. Lit.; g) R. Colton, A. D'Agostino, J. C. Traeger, *Mass Spectrom. Rev.* **1995**, *14*, 79–106.
- [5] a) J. W. Sam, X. J. Tang, J. Peisach, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5250–5256; b) J. Kim, Y. Dong, E. Larka, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2369–2372; c) C. Hinderling, D. A. Plattner, P. Chen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 272–274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 243–244; d) D. Feichtinger, D. A. Plattner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1796–1798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1718–1719; e) M. Okamoto, H.

Doe, K. Mizuno, T. Fukuo, R. Arakawa, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1998**, *9*, 966–969.

- [6] Die Form von **2** in Lösung hängt vom Lösungsmittel ab: Anders als in MeOH ist **2** in MeCN intakt. Dies wurde durch ESI-MS- und ^{17}O -NMR-Spektroskopie bestätigt: a) Das Negativ-Ionen-ESI-Massen-Spektrum einer Lösung von **2** in MeCN zeigte im Bereich von m/z 100 bis 1000 nur zwei Peaks bei m/z 303 ($[\text{HM}_2\text{O}_7]^-$) und 546 ($[\text{nBu}_4\text{NM}_2\text{O}_7]^-$); b) ^{17}O -NMR-Spektroskopie: V. W. Day, M. F. Fredrich, W. G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6146–6148.
- [7] Das Vorliegen von Methoxoliganden in diesen Verbindungen wurde durch Isotopenmarkierungsexperimente mit CD_3OD als Lösungsmittel bestätigt.
- [8] Die MS/MS-Spektren von **Mo₃** (m/z 690) zeigen Peaks bei m/z 448 und 432, die dem $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^-$ - bzw. dem $[\text{Mo}_3\text{O}_9]^-$ -Anion entsprechen. Dies lässt darauf schließen, daß die für **Mo₃** vorgeschlagene Struktur $[(\text{Mo}(\text{O})_2)_3(\mu_3\text{O})(\mu_2\text{O})_3]^{2-}$ richtig ist.
- [9] ^{95}Mo -NMR-Experimente an **3** wurden bei Raumtemperatur sowohl in CD_3OD als auch in CD_2Cl_2 durchgeführt. Obwohl das Spektrum in CD_2Cl_2 drei Signale nahezu gleicher Intensität bei $\delta = 30.0$ ($I = 78\%$), 86.6 ($I = 100\%$) und 167.2 ($I = 89\%$) zeigt, was auf eine Erhaltung der Festkörperstruktur hindeutet, ist das Spektrum in CD_3OD viel komplizierter: Es zeigt fünf breite Signale unterschiedlicher Intensität bei $\delta = -9.0$ ($I = 53\%$), 50.8 ($I = 100\%$), 95.5 ($I = 56\%$), 113.5 ($I = 51\%$) und 155.3 ($I = 43\%$). Den Ergebnissen der ^{95}Mo -NMR- und ESI-MS-Experimente (Beobachtung der Peaks von $\mathbf{3}_{\text{im}}$ (m/z 809) und $\mathbf{3}_{\text{OMe}}^+$ (m/z 953)) zufolge liegt der Cluster **3** in MeOH in Form einer Gleichgewichtsmischung vor [Gl. (1), (2)]. Diese weit auf der Seite von $\mathbf{3}_{\text{im}}$ bzw. $\mathbf{3}_{\text{OMe}}^+$ liegenden Gleichgewichte können sich sehr schnell einstellen. Die Spezies $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_4\text{Mo}_4\text{O}_{15}]^{2-}$ in Gleichung (2), die nicht durch ESI-MS nachgewiesen wurde, kann mit weiterem MeOH reagieren, so daß sich ein neues Gleichgewicht einstellt.
- [10] Die MS/MS-Spektren von $\mathbf{3}_{\text{im}}$ (m/z 809) zeigen Peaks bei m/z 778, 685, 587, 399 und 368, welche dem $[\text{Cp}^*\text{RhMo}_3\text{O}_8(\text{OMe})_3]^-$, dem $[\text{Cp}^*\text{RhMo}_3\text{O}_8(\text{OMe})_2]^-$, dem $[\text{Cp}^*\text{RhMo}_2\text{O}_4(\text{OMe})_3]^-$, dem $[\text{Cp}^*\text{RhMo}_2\text{O}_4(\text{OMe})_2]^-$ bzw. dem $[\text{Cp}^*\text{RhMoO}_3]^-$ -Anion entsprechen. Die MS/MS-Spektren von $\mathbf{3}_{\text{OMe}}^+$ (m/z 953) zeigen Peaks bei m/z 763, 732, 588, 541 und 540 für das $[\text{Cp}^*\text{RhMo}_3\text{O}_9(\text{OMe})_3]^-$, das $[\text{Cp}^*\text{RhMo}_3\text{O}_9(\text{OMe})_2]^-$, das $[\text{Cp}^*\text{RhMo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_2]^-$, das $[\text{Cp}^*\text{RhMo}_2\text{O}_5(\text{OMe})]^-$ bzw. das $[\text{Cp}^*\text{RhMo}_2\text{O}_3(\text{OMe})_2]^-$ -Anion. Diese Ergebnisse zeigen, daß die für $\mathbf{3}_{\text{im}}$ und $\mathbf{3}_{\text{OMe}}^+$ vorgeschlagenen, in Schema 1 gezeigten Strukturen zutreffend sind.
- [11] Aufnahmehereich: 674.9–705.1, 794.9–825.1 und 936.9–967.1 amu (Atomare Masseneinheit); Schrittänge: 0.2 amu; Verweilzeit pro Schritt: 0.001 s; Aufnahmezeit: 0.47 s. Der Peak für das Molekülion von **3** bei m/z 1677 wurde nicht für die Schnellabtastungsexperimente ausgewählt, da dessen Intensität zu gering war.
- [12] Wir führten die Reaktion von **2** mit **3** in MeOH auch bei Raumtemperatur durch, um zu prüfen, ob es Reaktionswege für die Bildung von $\mathbf{3}_{\text{OMe}}^+$ gibt, die über $\mathbf{3}_{\text{im}}$ verlaufen. Mit diesen könnte man gut die Verringerung der Intensität von $\mathbf{3}_{\text{im}}$ zwischen 8 und 14 s (Abbildung 2e) erklären. $\mathbf{3}_{\text{im}}$ reagiert jedoch nicht mit dem Dimolybdat oder einer schwereren Verbindung, die in MeOH aus **2** entsteht; Änderungen der Intensitäten bei m/z 809 und 953 werden bei der Reaktion von **2** mit einem Äquivalent **3** nicht festgestellt. Darüber hinaus unterscheiden sich die Fragmentierungsmuster von $\mathbf{3}_{\text{im}}$ von denen von $\mathbf{3}_{\text{OMe}}^+$.^[10] was darauf schließen läßt, daß es keine Beziehung zwischen $\mathbf{3}_{\text{im}}$ und $\mathbf{3}_{\text{OMe}}^+$ gibt. Wir nehmen daher an, daß das Vorliegen von $\mathbf{3}_{\text{im}}$ von entscheidender Bedeutung ist.
- [13] Das Spektrum 18 s nach Beginn der Reaktion ist im wesentlichen mit dem von **3** identisch (Abbildung 1b).