

# Modellreaktionen zur Verankerung von Molybdän- und Vanadium-Oxiden auf Silicium-Sauerstoff-Oberflächen

Hans-Jürgen Gosink, Herbert W. Roesky\*, Mathias Noltemeyer, Hans-Georg Schmidt, Cristina Freire-Erdbrügger und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

Eingegangen am 9. März 1992

**Key Words:** Molybdenum(VI) compound / Siloxanes / Vanadium(V) compound

## Model Reactions to Anchor Molybdenum and Vanadium Oxides on Silica-Oxygen Surfaces

The eight- and twelve-membered ring compounds [(*t*Bu)<sub>2</sub>Si(O)<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**1**) and [(*t*Bu)<sub>2</sub>Si(O)<sub>2</sub>V(O)Cl]<sub>3</sub> (**2**) have been prepared by the reaction of di-*tert*-butylsilanediol or its dilithium salt with MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> or VOCl<sub>3</sub>, respectively. Single crystal

X-ray structure analyses of **1** · 2 py and **2** have been performed. Crystals of **1** · 2 py contain two molecules of **1** · 2 py and four additional molecules of pyridine in the unit cell.

In jüngerer Zeit wurden die Katalysatoreigenschaften von Übergangsmetall-Komplexen auf Siliciumdioxid-Trägermaterialien vielfach untersucht<sup>[1–3]</sup>. In unserem Arbeitskreis suchten wir nach Möglichkeiten, Übergangsmetall-Komplexe an Silicium-Sauerstoff-Oberflächen zu fixieren. Es gelang uns bereits, neben der Synthese von Modellverbindungen mit acyclischen ReO<sub>3</sub>-haltigen Siloxanen, achtegliedrige Siloxanringe darzustellen, die Titan und Zirkonium im Ringgerüst enthalten<sup>[4–6]</sup>. Erst kürzlich erschienen einige Arbeiten von Feher und Leonov über die Einsatzmöglichkeiten von Molybdän- und Vanadium-Silicium-Oxoverbindungen<sup>[7–9]</sup>. Unsere Absicht bestand nun darin, durch Umsetzung von Di-*tert*-butylsilandiol<sup>[10]</sup> mit MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> und VOCl<sub>3</sub> den Einbau von Molybdänoxid- und Vanadiumoxid-Einheiten in Silicium-Sauerstoff-Verbindungen zu erreichen.

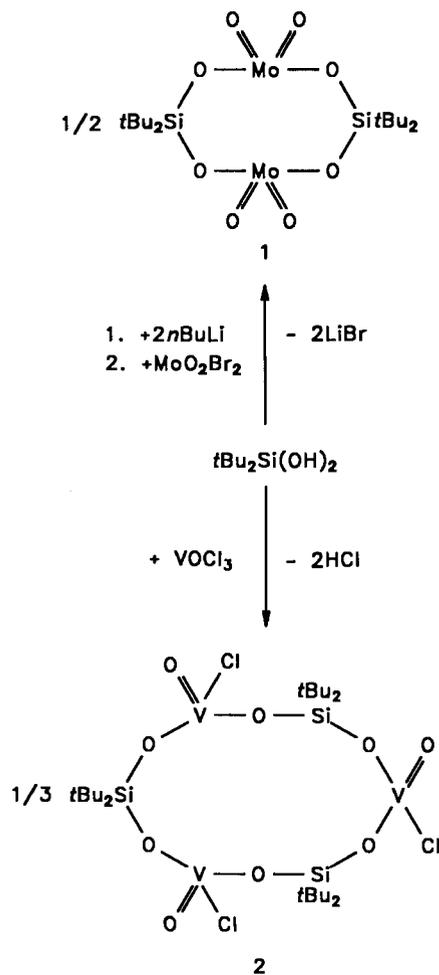
## Ergebnisse und Diskussion

Durch Umsetzung von Di-*tert*-butylsilandiol oder dessen Dilithiumsalz mit MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> und VOCl<sub>3</sub> – jeweils im Molverhältnis 1:1 – erhielten wir in Analogie zu den Titan- und Zirkonium-haltigen Siloxanringen<sup>[4]</sup> Verbindung **1** als achtgliedrigen und **2** als zwölfgliedrigen Ring.

Verbindung **1** kristallisierte aus Toluol erst nach Zusatz von Pyridin als Koordinierungsmittel. Abb. 1 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.

Im Gegensatz zu den Titan- und Zirkoniumsiloxanen<sup>[4]</sup> ist der Ring nicht planar, sondern leicht gewellt. Die Brücken-Sauerstoff-Atome ragen um 22 bzw. 29 pm aus der von den Mo- und Si-Atomen aufgespannten Ebene heraus. **1** · 2 py liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. In der asymmetrischen Einheit sind zwei Pyridinmoleküle vorhanden, von denen eins an ein Molybdän-Atom gebunden ist und eins ungeordnet [Besetzung 0.66(1) und 0.34(1)] auf einem Gitterplatz liegt. Im allgemeinen ist Molybdän in Dioxoverbindungen sechsfach koordiniert, in **1** · 2 py jedoch

besitzt es die Koordinationszahl 5. Ähnliche Bindungsverhältnisse sind bisher nur in Verbindung **3** und einer Schwefel-analogen Substanz aufgetreten<sup>[11,12]</sup>.



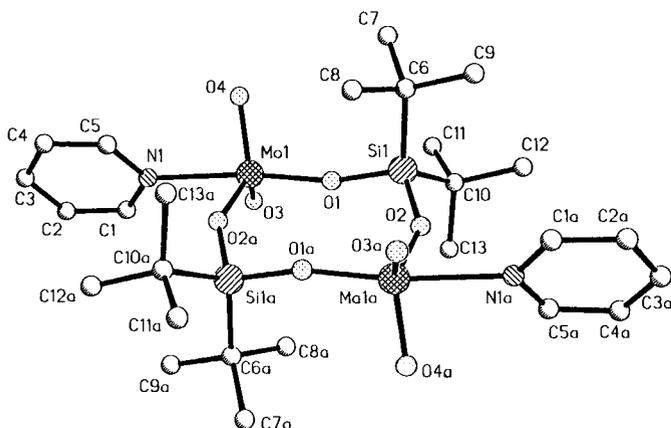
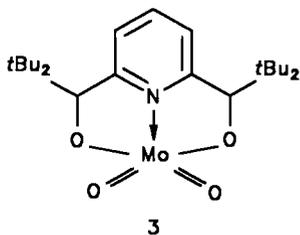


Abb. 1. Molekülstruktur von  $[(t\text{Bu})_2\text{Si}(\text{O})_2\text{MoO}_2]_2 (1 \cdot 2 \text{ py})$  im Kristall. Das nichtkoordinierte Pyridin wird nicht gezeigt. Das Molekül besitzt ein Inversionszentrum. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Mo(1)–O(3) 169.7(3), Mo(1)–O(4) 170.5(3), Mo(1)–O(1) 187.4(3), Mo(1)–O(2a) 190.7(3), Mo(1)–N(1) 230.5(3), Si(1)–O(1) 163.9(3), Si(1)–O(2) 163.1(3), Si(1)–C(6) 189.3(4), Si(1)–C(10) 188.2(4); O(3)–Mo(1)–O(4) 109.7(2), O(3)–Mo(1)–O(1) 102.2(2), O(4)–Mo(1)–O(1) 102.8(2), O(3)–Mo(1)–O(2a) 124.2(2), O(4)–Mo(1)–O(2a) 118.9(2), O(1)–Mo(1)–O(2a) 92.4(2), O(4)–Mo(1)–N(1) 83.8(2), O(3)–Mo(1)–N(1) 83.0(2), O(2a)–Mo(1)–N(1) 77.1(2), O(1)–Mo(1)–N(1) 169.4(2), O(2)–Si(1)–O(1) 109.8(2), O(2)–Si(1)–C(10) 106.5(2), O(1)–Si(1)–C(10) 105.7(2), O(2)–Si(1)–C(6) 107.1(2), O(1)–Si(1)–C(6) 107.8(2), C(10)–Si(1)–C(6) 119.9(2), Si(1)–O(1)–Mo(1) 165.5(3), Si(1)–O(2)–Mo(1a) 147.9(2)

In Verbindung  $1 \cdot 2 \text{ py}$  hat das Molybdän-Atom ebenso wie in **3** eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung, wobei O(2a), O(3) und O(4) in der äquatorialen, N(1) und O(1) in der axialen Position sind. Die Mo=O- und Mo–O-Bindungsabstände in  $1 \cdot 2 \text{ py}$  [169.7(3)–170.5(3) bzw. 187.4(3)–190.7(3) pm] sind vergleichbar mit denen in **3** [169.3(5)–170.4(5) bzw. 189.8(4)–192.2(4) pm]<sup>[11]</sup>. Der O–Mo–O-Ringwinkel ist mit  $92.38(12)^\circ$  kleiner als in den achtgliedrigen Titan- und Zirkonium-haltigen Cyclometallasiloxanen<sup>[4]</sup>, entspricht aber der Geometrie einer trigonal-bipyramidalen Struktur. Sowohl die O–Si–O-Winkel als auch die Si–O-Bindungsabstände sind gleich denen, wie sie in achtgliedrigen Ringsystemen erwartet werden. Die große Streubreite des Si–O–Mo-Winkels [ $147.9(2)$ – $165.5(3)^\circ$ ] ist ein Phänomen, das auch bei anderen Ringsystemen beobachtet wird<sup>[4,13,14]</sup>. Das IR-Spektrum zeigt starke Absorptionsbanden bei 937 und  $917 \text{ cm}^{-1}$  für beide  $\nu_{\text{Mo=O}}$ -Schwingungen.



Im Gegensatz zu Verbindung **1** erhält man bei der Umsetzung von Di-*tert*-butylsilandiol mit  $\text{VOCl}_3$  nicht den erwarteten acht-, sondern einen zwölfgliedrigen Ring. Formal

kann Verbindung **1** als ein Dimer, Verbindung **2** als ein Trimer betrachtet werden. Die Tendenz von  $\text{OV}(\text{OR})_3$ -Verbindungen zur Oligomerisierung ist bereits von Feher et al. anhand des Vanadium-haltigen polyedrischen Oligometallasiloxans (POMSS) diskutiert worden<sup>[7]</sup>. Aus Hexan erhält man Kristalle von **2**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Verbindung **2** kristallisiert mit zwei kristallographisch voneinander unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, in ähnlichen aber unsymmetrischen Konfigurationen. Die Vanadium-Atome besitzen eine verzerrt tetraedrische Umgebung; der O–V–O-Ringwinkel ist aufgeweitet [ $112.8(3)^\circ$ ], der Cl–V=O-Winkel gestaucht [ $105.5(12)^\circ$ ]. Die V–O-Bindung [172.7(5) pm] ist etwas kürzer als in den vergleichbaren Verbindungen von Feher et al. (wie beim Vanadium-haltigen POMSS oder  $(\text{Ph}_3\text{SiO})_3\text{VO}$  [ $173.7(7)$ – $177.2(6)$  pm])<sup>[7]</sup>. Der Si–O–V-Winkel ist wie bei **1** variabel [ $141.1(2)$ – $175.9(3)^\circ$ ]. Die große Streubreite der beobachteten Si–O–Metall-Bindungswinkel tritt bei höhergliedrigen Siloxansystemen häufig auf<sup>[13,14]</sup>. Die Si–O-Bindungslängen entsprechen dem Erwartungswert, die V=O-Bindung [158.9(11) pm] ist etwas länger als in der Literatur beschrieben<sup>[7,15]</sup>. Die O–Si–O-Winkel [ $105.5(4)^\circ$ ] sind aufgrund der sperrigen *tert*-Butylgruppen etwas kleiner als der Tetraederwinkel.

Interessant sind die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhält man für die Kristalle, ebenso wie für den amorphen Feststoff, nicht das erwartete Singulett, sondern acht Signale (zwischen  $\delta = 1.02$  und 1.36) mit unterschiedlicher Intensität. Sowohl durch ein temperaturabhängiges NMR-Spektrum als auch durch Wechseln des Lösungsmittels ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{C}_6\text{D}_5$ ) kann keine nennenswerte Veränderung der Signal-Lagen festgestellt werden. Ein bei derartigen Verbindungen auftretendes Gleichgewicht zwischen verschiedenen

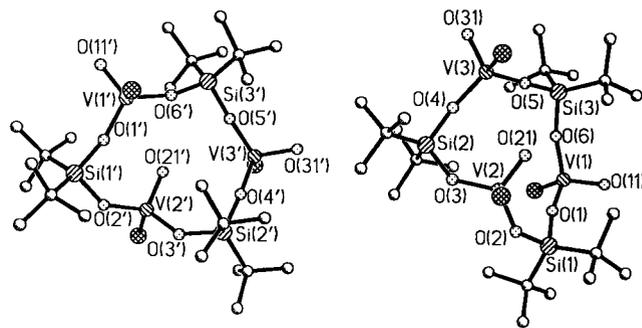


Abb. 2. Die beiden unabhängigen Moleküle von  $[(t\text{Bu})_2\text{Si}(\text{O})_2\text{V}(\text{O})\text{Cl}]_3 (2)$  in der gleichen relativen Orientierung wie im Kristall. Ausgewählte (gemittelte) Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] (e = endständig, r = Ring): V–O(r) 172.7(5), V–O(e) 158.9(11), V–Cl 215.1(7), Si–O 165.8(3), Si–C 188.1(3); O(e)–VO(r) 108.9(3), O(r)–V–O(r) 112.8(3), Cl–V–O(r) 110.1(4), Cl–V–O(e) 105.5(12), C–Si–C 121.4(3), O–Si–O 105.5(4), V(1)–O(1)–Si(1) 169.8(3), Si(1)–O(2)–V(2) 141.4(2), V(2)–O(3)–Si(2) 141.9(2), Si(2)–O(4)–V(3) 171.6(3), V(3)–O(5)–Si(3) 173.5(3), Si(3)–O(6)–V(1) 167.3(3), V(1)–O(1)–Si(1) 166.9(3), Si(1)–O(2)–V(2) 142.4(3), V(2)–O(3)–Si(2) 141.1(2), Si(2)–O(4)–V(3) 175.9(3), V(3)–O(5)–Si(3) 173.4(3), Si(3)–O(6)–V(1) 163.9(3)

Ringgrößen in Lösung ist nicht wahrscheinlich. Man findet sowohl im EI-Massenspektrum der Kristalle, als auch im amorphen Feststoff, der durch vollständiges Entfernen des Lösungsmittels gewonnen wird, ausschließlich Fragmente von **2**. Der Vergleich einer Pulverdiffraktionsaufnahme mit dem aus den Kristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm zeigt keine signifikanten Unterschiede. Im  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum sind ebenfalls mehrere Signale zu erkennen. Eine Molmassenbestimmung kann nicht durchgeführt werden, da sich die Substanz während der Messung in Lösung zersetzt. Wir nehmen an, daß die unterschiedlichen NMR-Verschiebungen dadurch zustande kommen, daß, wie in Abb. 2 zu sehen ist, zwei der Chlor-Atome ober- und eines unterhalb der Ringebene liegen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Volkswagen-Stiftung* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt (Schlenk-Technik). Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und unter Stickstoff destilliert. — IR: Perkin-Elmer-Spektrograph 735 B. Es werden nur die stärksten Banden angegeben. — MS: Varian MAT CH5 und Finnigan MAT 8230. —  $^1\text{H}$ -NMR: Bruker WP 80 SY (80.13) MHz. —  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{51}\text{V}$ -NMR: Bruker AM 250. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

*2,2,6,6-Tetra-tert-butyl-4,4,8,8-tetraoxo-1,3,5,7,2,6,4λ<sup>6</sup>,8λ<sup>6</sup>-tetraoxadissiladimolybdocin (1)*: Zu 1.8 g (10.4 mmol) Di-*tert*-butylsilandiol in 20 ml THF werden bei Raumtemp. 8.7 ml (21.0 mmol) 2.4 N *n*-Butyllithium/Hexan getropft. Dann wird 0.5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird diese Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  zu 3.0 g (10.4 mmol)  $\text{MoO}_2\text{Br}_2$  in 50 ml THF getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 24 h gerührt. Das THF ersetzt man nun durch 60 ml Toluol, filtriert die Reaktionsmischung und engt das Volumen auf 20 ml ein. Der im Kühlschrank ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert. Man erhält 2.1 g eines gelben Feststoffs (Ausb. 66%) mit Schmp.  $178^\circ\text{C}$ . Einkristalle bilden sich durch Zugabe von 5 ml Pyridin zu einer Lösung aus 20 ml Toluol und 0.5 g **1** nach zweiwöchiger Lagerung bei  $-20^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.05$  (s). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.4$  (s), 27.1 (s). —  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -3.8$  (s). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 950$  (sst), 917 (sst), 879 (sst), 827 (st)  $\text{cm}^{-1}$ . — MS (FI),  $m/z$  (%): 605 (55) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Mo}_2\text{O}_8\text{Si}_2$  (604.5) Ber. C 31.79 H 6.00 Gef. C 31.5 H 5.9

*2,2,6,6,10,10-Hexa-tert-butyl-4,8,12-trichlor-4,8,12-trioxo-1,3,5,7,9,11,2,6,10,4λ<sup>5</sup>,8λ<sup>5</sup>,12λ<sup>5</sup>-hexoxatrisilatrivanadacyclododecin (2)*: Zu einer Suspension aus 7.4 g (41.9 mmol) Di-*tert*-butylsilandiol in 60 ml Dichlormethan wird bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung aus 7.3 g (41.9 mmol)  $\text{VOCl}_3$  in 20 ml Dichlormethan getropft. Anschließend läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmen und 12 h rühren. Das Lösungsmittel wird dann i. Vak. entfernt und der Rückstand aus 30 ml Hexan umkristallisiert. Man erhält 6.2 g eines orangegelben Feststoffs (Ausb. 54%) mit Schmp.  $125^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.02$  (s), 1.08 (s), 1.12 (s), 1.16 (s), 1.20 (s), 1.22 (s), 1.30 (s), 1.36 (s). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.1$ –27.6 (m), 23.9 (s), 23.8 (s), 23.5 (s), 23.4 (s). —  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -1.1$  (s), 0.3 (s). —  $^{51}\text{V}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -557$  (s);  $-561$  (s). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1017$  (sst), 969 (sst), 917 (sst), 817 (sst), 657 (st), 629 (st), 456

(sst)  $\text{cm}^{-1}$ . — MS (FI),  $m/z$  (%): 795 (10) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ], 773 (100) [ $\text{M}^+ - t\text{Bu}$ ].

$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Cl}_3\text{O}_9\text{Si}_3\text{V}_3$  (830.1)

Ber. C 34.73 H 6.56 Cl 12.81 V 18.41

Gef. C 35.7 H 6.6 Cl 12.7 V 18.3

### Kristallstrukturanalyse von **1** · 2 py und **2**

*Kristallographische Daten von 1* · 2 py + 2 py:  $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Si}_2$ ,  $M = 920.9$ , monoklin,  $P2_1/c$  (Nr. 14);  $a = 871.6(1)$ ,  $b = 2058.5(2)$ ,  $c = 1191.5(1)$  pm;  $\beta = 102.36(1)^\circ$ ;  $V = 2.0882(4)$   $\text{nm}^3$ ;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.465$   $\text{Mgm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.709$   $\text{mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 952$ . Ein farbloser Einkristall mit den Abmessungen  $0.46 \times 0.38 \times 0.38$  mm wurde in Inertöl auf einen Glasfaden montiert und im Kaltgasstrom bei  $-120^\circ\text{C}$  eingefroren. Die Sammlung von 3920 Reflexen, davon 3656 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0098$ ), erfolgte bei dieser Temp. auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreis-Diffraktometer (2 $\Theta$ / $\omega$ -Scan; 2 $\Theta$ -Bereich:  $8$ – $50^\circ$ ;  $-10 \leq h \leq 10$ ,  $0 \leq k \leq 24$ ,  $0 \leq l \leq 14$ ; einige Äquivalente mit  $-2 \leq k \leq 0$  und  $-14 \leq l \leq 0$  wurden zusätzlich gemessen) mit graphitmonochromatisierter Mo- $K_\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å). Semiempirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scans, min./max. Transmission 0.74/0.77). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden und anschließender Tangenserweiterung gelöst (SHELXS-90)<sup>[16]</sup>. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert (SHELXL-92)<sup>[17]</sup>. Das nicht an **1** koordinierte Pyridinmolekül ist ungeordnet. Wasserstoffatome wurden ideal positioniert (aromatische C–H 94 pm; sonst 99 pm) und nach dem Reitermodell verfeinert. Die  $U(\text{H})$ -Werte wurden bei aromatischen H-Atomen auf  $1.2 \cdot U_{\text{eq}}(\text{C})$ , bei allen anderen auf  $1.5 \cdot U_{\text{eq}}(\text{C})$  festgesetzt.

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) für **1**.  $U_{\text{eq}}$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Mo(1)	1453(1)	1023(1)	1029(1)	19(1)
Si(1)	335(2)	346(1)	-1705(1)	18(1)
O(1)	614(3)	698(2)	-444(2)	24(2)
O(2)	-876(3)	-262(2)	-1752(2)	23(2)
O(3)	529(4)	1751(2)	1006(3)	33(2)
O(4)	3381(4)	1144(2)	1002(3)	33(2)
N(1)	2273(4)	1256(2)	2957(3)	24(2)
C(1)	1575(6)	1699(3)	3494(4)	37(3)
C(2)	2103(8)	1837(3)	4653(4)	48(4)
C(3)	3382(7)	1512(3)	5269(4)	45(4)
C(4)	4089(7)	1054(3)	4722(4)	46(3)
C(5)	3507(6)	934(3)	3567(4)	35(3)
C(6)	2282(5)	-3(2)	-1874(4)	24(2)
C(7)	3532(6)	522(3)	-1808(5)	37(3)
C(8)	2836(6)	-480(3)	-867(5)	41(3)
C(9)	2115(6)	-373(3)	-3007(5)	44(3)
C(10)	-699(5)	966(2)	-2763(3)	22(2)
C(11)	165(6)	1626(2)	-2602(4)	35(3)
C(12)	-885(7)	741(3)	-4017(4)	37(3)
C(13)	-2344(5)	1068(3)	-2522(4)	35(2)
N(1S)	4621(10)	2738(5)	3196(8)	42(3)
C(1S)	5431(13)	2900(6)	4276(9)	37(3)
C(2S)	6973(13)	2688(5)	4696(8)	36(3)
C(3S)	7692(12)	2301(6)	4055(9)	36(3)
C(4S)	6933(14)	2126(5)	3001(10)	36(3)
C(5S)	5386(13)	2326(6)	2588(8)	39(3)
N(1S')	6075(23)	2844(9)	4572(13)	35(5)
C(1S')	7422(23)	2531(11)	4468(18)	38(4)
C(2S')	7519(23)	2151(9)	3597(22)	35(4)
C(3S')	6206(24)	2097(10)	2759(16)	33(5)
C(4S')	4843(23)	2403(11)	2778(16)	34(4)
C(5S')	4794(24)	2763(10)	3690(19)	34(4)

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ).  $U(\text{eq})$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
V(1)	-2993(1)	10875(1)	9775(1)	65(1)	V(1')	4388(1)	2489(1)	3687(1)	61(1)
V(2)	1638(1)	10289(1)	8061(1)	49(1)	V(2')	-100(1)	5363(1)	3092(1)	50(1)
V(3)	2013(1)	6996(1)	9185(1)	57(1)	V(3')	-543(1)	5486(1)	5294(1)	65(1)
Cl(1)	-5207(3)	10677(3)	9578(2)	160(1)	Cl(1')	6699(2)	2775(2)	3679(1)	115(1)
Cl(2)	3985(2)	10541(2)	7685(1)	92(1)	Cl(2')	-2446(2)	5733(2)	2818(1)	94(1)
Cl(3)	4458(3)	6963(3)	9195(2)	130(1)	Cl(3')	-3004(3)	5494(2)	5419(2)	165(2)
Si(1)	-1322(2)	12429(1)	8541(1)	49(1)	Si(1')	2920(2)	3586(1)	2277(1)	50(1)
Si(2)	1184(2)	7996(1)	7651(1)	47(1)	Si(2')	315(2)	7216(1)	3961(1)	52(1)
Si(3)	-706(2)	8455(1)	10400(1)	54(1)	Si(3')	2078(2)	2897(1)	5200(1)	51(1)
O(1)	-2085(5)	11570(3)	9103(2)	66(2)	O(1')	3604(5)	3199(3)	2994(2)	62(2)
O(2)	156(4)	11576(3)	8041(2)	57(2)	O(2')	1383(4)	4728(3)	2444(2)	58(2)
O(3)	1321(4)	9322(3)	7598(2)	55(2)	O(3')	189(5)	6595(3)	3299(2)	59(2)
O(4)	1549(5)	7422(3)	8396(2)	60(2)	O(4')	-109(5)	6399(3)	4636(2)	64(2)
O(5)	692(5)	7790(3)	9804(2)	64(3)	O(5')	723(5)	4135(3)	5227(2)	63(2)
O(6)	-1769(5)	9590(3)	10007(2)	68(3)	O(6')	3126(5)	2895(3)	4435(2)	63(2)
O(11)	-3473(11)	11634(5)	10380(3)	158(9)	O(11')	4698(7)	1180(4)	3645(3)	105(4)
O(21)	1636(6)	9772(3)	8803(2)	79(4)	O(21')	-64(6)	4519(3)	3727(2)	79(4)
O(31)	2017(8)	5674(4)	9365(3)	111(6)	O(31')	-501(12)	5967(5)	5992(3)	162(12)
C(10)	-2929(7)	13164(4)	8030(3)	60(3)	C(10')	4549(7)	4086(5)	1678(3)	60(3)
C(11)	-4499(8)	13751(6)	8469(4)	97(4)	C(11')	6180(8)	3203(8)	1650(4)	98(4)
C(12)	-2393(9)	14017(6)	7497(4)	83(5)	C(12')	4123(10)	4367(7)	980(3)	90(5)
C(13)	-3236(9)	12237(6)	7658(4)	82(5)	C(13')	4642(10)	5175(6)	1946(4)	86(5)
C(14)	-395(8)	13289(5)	8957(3)	67(4)	C(14')	2083(8)	2471(6)	2059(3)	73(4)
C(15)	564(12)	12510(7)	9474(4)	108(8)	C(15')	942(13)	2174(8)	2662(5)	123(8)
C(16)	806(10)	13754(6)	8418(4)	93(5)	C(16')	1122(15)	2905(9)	1497(5)	130(10)
C(17)	-1622(11)	14249(7)	9310(5)	109(6)	C(17')	3451(11)	1404(6)	1885(5)	106(7)
C(20)	-975(7)	8107(4)	7629(3)	61(3)	C(20')	2487(8)	7181(6)	3892(3)	70(4)
C(21)	-1277(10)	6929(6)	7756(5)	98(5)	C(21')	2728(11)	7688(10)	4497(5)	131(5)
C(22)	-1489(10)	8702(8)	6978(4)	102(5)	C(22')	3078(10)	7774(8)	3234(4)	104(5)
C(23)	-2036(8)	8809(6)	8221(4)	84(4)	C(23')	3490(8)	5942(7)	3906(4)	93(4)
C(24)	2908(7)	7214(4)	7022(3)	60(3)	C(24')	-1357(8)	8572(4)	4017(3)	72(4)
C(25)	2878(10)	6005(6)	7017(5)	101(5)	C(25')	-1572(12)	9095(8)	4652(6)	134(7)
C(26)	4459(9)	7228(7)	7208(4)	97(4)	C(26')	-2918(10)	8304(7)	3989(7)	134(6)
C(27)	2801(12)	7778(9)	6307(4)	129(7)	C(27')	-1026(14)	9420(8)	3462(6)	168(9)
C(30)	-2080(8)	7533(5)	10730(3)	70(4)	C(30')	3492(8)	2861(6)	5786(3)	69(4)
C(31)	-1092(10)	6350(6)	10968(4)	95(6)	C(31')	2578(9)	3054(7)	6500(3)	87(6)
C(32)	-3381(11)	8049(8)	11308(5)	116(6)	C(32')	4826(11)	1727(7)	5787(4)	104(6)
C(33)	-2860(11)	7384(7)	10145(5)	103(6)	C(33')	4272(10)	3811(7)	5561(4)	94(5)
C(34)	379(9)	8923(5)	10966(3)	74(5)	C(34')	926(8)	1816(5)	5299(3)	68(4)
C(35)	1345(14)	7931(8)	11347(5)	127(10)	C(35')	-202(14)	1857(11)	5961(5)	143(11)
C(36)	-786(12)	9773(9)	11434(4)	119(8)	C(36')	2043(13)	650(6)	5205(6)	128(10)
C(37)	1578(12)	9507(8)	10544(4)	105(7)	C(37')	-122(12)	2086(7)	4767(5)	110(8)

Die Voll-Matrix-Verfeinerung der 297 Parameter gegen 3648  $F^2$ -Daten konvergierte auf  $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^4]^{1/2} = 0.098$  (sämtliche Daten),  $w^{-1} = \sigma^2(F^2) + (0.0P)^2 + 8.13P$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  und einer max./min. Elektronendichte von 482 und  $-463 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ . Der konventionelle Wert  $R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$  betrug 0.040 für die 3441 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ .

**Kristallographische Daten von 2:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Cl}_3\text{Si}_3\text{V}_3$ ,  $M = 830.1$ , triklin,  $P1$  (Nr. 1),  $a = 881.1(1)$ ,  $b = 1242.7(3)$ ,  $c = 2041.9(4)$  pm;  $\alpha = 82.87(2)$ ,  $\beta = 78.53(1)$ ,  $\gamma = 72.84(1)^\circ$ ;  $V = 2.885(7) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.32 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 0.952 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 864$ . Ein gelber Kristall der Größe  $0.5 \times 0.7 \times 0.8 \text{ mm}$  wurde in einer Glaskapillare montiert. 9829 unabhängige Reflexe wurden bei  $20^\circ\text{C}$  im  $2\text{-}\Theta$ -Bereich von  $7\text{--}45^\circ$  ( $2\Theta/\omega$ -Scan;  $-9 \leq h \leq 9$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $-21 \leq l \leq 21$ ) auf einem Siemens-Stoe-AED2-Vierkreis-Diffraktometer gemessen. Semiempirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scans, min./max. Transmission 0.39/0.32). Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden, die Voll-Matrix-Verfeinerung von 759 Parametern gegen  $F^2$  konvergierte auf  $wR2 = 0.125$  (sämtliche Daten);  $R = 0.038$  für 9211  $F > 4\sigma(F)$ ;  $w^{-1} = \sigma^2(F^2) + (0.1P)^2$ ; Restelektronendichte  $432\text{--}354 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ . Dabei wurden alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfei-

vert. Die Verfeinerung eines Inversionszwillingparameter<sup>[18]</sup> auf  $-0.03(2)$  bestätigt die absolute Struktur<sup>[19]</sup>.

[1] Y. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov, V. A. Zakharov, *Catalysis by Supported Complexes*, Elsevier, New York, 1981.

[2] *New Horizons in Catalysis* (Eds.: T. Seiyama, K. Tanabe), Elsevier, New York, 1980.

[3] F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1741–1748.

[4] A. Haoudi-Mazzah, A. Mazzah, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 587–592.

[5] H. W. Roesky, A. Mazzah, D. Hesse, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 519–521.

[6] H. W. Roesky, D. Hesse, R. Bohra, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1913–1915.

[7] F. J. Feher, J. F. Walzer, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1689–1694.

[8] F. J. Feher, J. F. Walzer, R. L. Blanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3618–3619.

[9] V. N. Leonov, A. A. Belyi, G. A. Stozhkova, M. B. Erman, B. N. Bobylev, M. E. Vol'pin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1988**, *9*, 1976–1978; *Chem. Abstr.* **1989**, *110*, 192548u.

[10] M. Weidenbruch, H. Pesel, D. Van Hieu, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1980**, *35*, 31–34.

[11] J. M. Hawkins, J. C. Dewan, K. B. Sharpless, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1501–1503.

- <sup>[12]</sup> J. M. Berg, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3035–3036.
- <sup>[13]</sup> U. Wannagat, G. Bogedain, A. Schervan, H. C. Marsmann, D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, G. Pawelke, C. Krüger, K.-H. Claus, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 931–940.
- <sup>[14]</sup> M. B. Hursthouse, M. A. Hossain, *Polyhedron* **1984**, *3*, 95–97.
- <sup>[15]</sup> W. Priebsch, D. Rehder, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3013–3019.
- <sup>[16]</sup> G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, *46*, 467–473.
- <sup>[17]</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXL-92*, Göttingen, **1992**.
- <sup>[18]</sup> H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, *39*, 876–881.
- <sup>[19]</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56199, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[114/92]