Silanolato-Komplexe von Vanadium (III, IV)

Silanolato Complexes of Vanadium (III, IV)

Fritz Preuss und Peter Werle

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Preuss. E-mail: fpreuss@rhrk.uni-kl.de

Z. Naturforsch. **57 b,** 726–730 (2002); eingegangen am 20. März 2002

Trimethylsilanolato Complexes, Vanadium (III, IV), Preparation

Syntheses of the homoleptic trimethylsilanolato complexes $V(OSiMe_3)_3$ and $V(OSiMe_3)_4$ are described. The thiovanadium(V)compound $VS(OSiPh_3)_3$ (**11**) is formed from $[V(OSiPh_3)_3(THF)_2]$ upon oxidation with elemental sulfur; **11** has been characterized by ^{51}V NMR spectroscopy.

Einleitung

Silanolate des drei- und vierwertigen Vanadiums waren lange nur in geringer Zahl bekannt [1a] und wurden in den letzten Jahren von Seidel *et al.* [1b] untersucht: $[\{V(OSiMe_2{}^tBu)_3\}_2(THF)]$ [1, 2]; $[Li(THF)_2V(OSiMe_2{}^tBu)_4]$ [1]; $[V(OSiMe_2{}^tBu)_3(lut)]$ [1]; $[V(OSi^tBu_3)_3(L)]$ (L = THF, Py) [3]; $[V(OSiPh_3)_3(THF)_2](THF)$ [1]; $[Li(THF)_4][V(OSiPh_3)_4](THF)_2$ [1]; $V(OSiEt_3)_4$ [4]; $V(OSiPh_3)_4$ [1, 5].

Wir haben uns ebenfalls mit dieser Verbindungsklasse beschäftigt und berichten in dieser Arbeit über die Darstellung der homoleptischen Vanadiumverbindungen $V(OSiMe_3)_x$ (x = 3, 4) und die Disproportionierung von Triphenylsilanolato-Komplexen des Vanadiums in niedrigen Oxidationsstufen. Darüber hinaus beschreiben wir die Synthese der Thiovanadium(V)-Verbindung $VS(OSiPh_3)_3$.

Ergebnisse und Diskussion

Tris(trimethylsilanolato)vanadium(III) (**1**) ist gemäß Gl. (1) darstellbar und läßt sich im Gegensatz zu $[V(OSiPh_3)_3(THF)_2]$ (**2**) aus Tetrahydrofuran solvatfrei isolieren. Die dunkelgrüne, kristalline Verbindung ist hydrolyse- und oxidationsempfindlich, leichtlöslich in unpolaren organischen Solventien und thermisch stabil; beim Erhitzen im Hochvakuum auf 85 °C wird keine Zersetzung beobachtet. In Lösung liegt ein paramagnetischer, zweikerniger Komplex vor.

$$[VCl_3(THF)_3] \xrightarrow[THF]{+3LiOSiMe_3} {}^1/_2\,[\{V(OSiMe_3)_3\}_2] + 3LiCl \qquad (1)$$
$$\mathbf{1}$$

$$VO(OSiMe_3)_3 \xrightarrow[2.\ ClSiMe_3]{1.\ Li^nBu} V(OSiMe_3)_4 \qquad (2)$$
$$\mathbf{3} \qquad\qquad \mathbf{4}$$

Tetrakis(trimethylsilanolato)vanadium(IV) (**4**) bildet sich bei der Umsetzung von VCl_4 mit vier Äquivalenten $LiOSiMe_3$ in *n*-Pentan; als Nebenprodukt entsteht trotz vollständigem Ausschluss von Sauerstoff die Vanadium(V)-Verbindung **3**, was eine Dispropotionierung des Vanadiums(IV) vermuten lässt. Eine destillative Trennung von **3** und **4** ist nicht möglich. Wir konnten **4** in reiner Form als blaues Öl in einer Eintopfreaktion gemäß Gl. (2) darstellen, wobei Lithium-*n*-butyl als Reduktionsmittel in äquivalenter Menge eingesetzt wird. Die Reduktion von **3** mit überschüssigem Lithium-methyl führt dagegen bei tiefer Temperatur zur Dimethylvanadium(IV)-Verbindung $V(CH_3)_2(OSiMe_3)_2$ [6].

Seidel *et al.* [1] beschreiben die Synthese und Kristallstruktur von $[V(OSiPh_3)_3(THF)_2]$ (**2**). Wir haben ebenfalls den Vanadium(III)-Komplex **2** in Tetrahydrofuran dargestellt; als Nebenprodukt wird die Vanadium(V)-Verbindung $VO(OSiPh_3)_3$ [7 - 9] isoliert:

$$[VCl_3(THF)_3] + 3LiOSiPh_3 \xrightarrow[THF]{-3LiCl} [V(OSiPh_3)_3(THF)_2] \qquad (3)$$
$$\mathbf{2}$$

Überraschend liefert die Molmassebestimmung in Benzol für **2** nur die Hälfte des berechneten Wertes, was in Lösung auf die Abspaltung eines THF-Liganden deutet. Dies wird bestätigt durch die Pyrolysereaktion von **2**:

0932–0776/02/0700–0726 $ 06.00 © 2002 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · www.znaturforsch.com

Brought to you by | University Paris-Sud
Authenticated
Download Date | 5/18/19 12:12 AM

$[V(OSiPh_3)_3(THF)_2]$ (**2**)

$$\xrightarrow[-\,THF]{110\,^\circ C/Hochvak.} \underset{\mathbf{5}}{[V(OSiPh_3)_3(THF)]} \qquad (4)$$

In Lösung liegt **5** als paramagnetischer, einkerniger Komplex vor. **2** und **5** reagieren mit Pyridin unter Ligandenaustausch zu $[V(OSiPh_3)_3(Py)_2]$ (**6**). Die Verbindung **6** läßt sich auch durch direkte Umsetzung von $[VCl_3(Py)_3]$ mit drei Äquivalenten $LiOSiPh_3$ in Toluol synthetisieren; in der Reaktionslösung wird $VO(OSiPh_3)_3$ ^{51}V-NMR-spektroskopisch nachgewiesen. **6** kristallisiert mit einem Mol Toluol, das nach längerem Trocknen im Vakuum nicht entfernt werden kann.

Uns interessierte im Zusammenhang mit der Darstellung der Komplexe **2** und **6**, auf welcher Stufe der Substitutionsreaktion die Vanadium(V)-Verbindung $VO(OSiPh_3)_3$ als Nebenprodukt entsteht. Aus diesem Grunde haben wir die Edukte $[VCl_3L_3]$ (L = THF, Py) mit einem Äquivalent $LiOSiPh_3$ in Toluol umgesetzt:

$$[VCl_3L_3] + LiOSiPh_3 \dashrightarrow [VCl_2(OSiPh_3)L_2] + LiCl + L \qquad (5)$$

Anstelle eines Dichloro-triphenylsilanolatovanadium(III)-Komplexes konnten wir aus dem Reaktionsgemisch nur die Vanadium(V)- bzw. Vanadium(IV)-Verbindungen $VO(OSiPh_3)_3$ und $[VOCl_2(Py)_2]$ [10, 11] isolieren. Die Reaktion der Vanadium(II)-Verbindungen **7** und **8** führt zu Triphenylsilanolatovanadium(III)-Komplexen:

$$\underset{\mathbf{7}}{[VCl_2(Py)_4]} \xrightarrow[Toluol]{2\,LiOSiPh_3} \underset{\mathbf{6}}{[V(OSiPh_3)_3(Py)_2]} \qquad (6)$$

$[VCl_2(TMEDA)_2]$ (**8**)

$$\xrightarrow[Toluol]{2\,LiOSiPh_3} \underset{\mathbf{9}}{[VO(OSiPh_3)(TMEDA)]} \qquad (7)$$

Vanadium(II)-Verbindungen "$V(OR)_2$" sind offenbar instabil und zersetzen sich unter Disproportionierung und Bildung von Vanadium(III)-Verbindungen. Gambarotta *et al.* [12] beobachteten ebenfalls eine Dispropotionierung bei der Umsetzung von **7** mit LiOAr [Ar = C_6H_3(2,6-Me)$_2$], wobei $[V(OAr)_3(Py)_2]$ und ein unlöslicher, pyrophorer Rückstand, vermutlich metallisches Vanadium, gebildet werden.

Nach Seidel *et al.* [1] ist $V(OSiPh_3)_4$ auf einfachem Wege aus VCl_4 und vier Äquivalenten $LiOSiPh_3$ in Tetrahydrofuran zugänglich; wir hatten dagegen vor Jahren festgestellt, dass die gleiche Reaktion in Benzol über eine unlösliche, violette Zwischenstufe zu $VO(OSiPh_3)_3$ führt [7]. Da die Reaktionen mit $LiOSiPh_3$ in inerten Lösungsmitteln (C_6H_6, C_7H_8) unter vollständigem Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt werden, kann der Wechsel zu höheren Oxidationsstufen des Vanadiums nur über eine Disproportionierung erfolgen, wobei wir niederwertige Vanadiumverbindungen in den unlöslichen Rückständen nicht identifizieren konnten. Dies gelang uns kürzlich bei der Umsetzung von $[^tBuN{=}VCl_2(PMe_3)_2]$ mit einem Äquivalent LiCp [13]; die eingesetzte Vanadium(IV)-Verbindung disproportioniert vollständig in die Vanadium(V)- und Vanadium(III)-Verbindungen $[^tBuN{=}VCpCl_2(PMe_3)]$ und $[^tBuN{=}VCp(PMe_3)_2]$. Die untersuchten Reaktionen mit $LiOSiPh_3$ führen häufig zur Bildung des Oxo-Liganden, gemäß Gl. (8) unter Eliminierung von Triphenylchlorsilan:

$$VCl_4 + LiOSiPh_3 \xrightarrow{Toluol/THF} \underset{\mathbf{10}}{[VOCl_2(THF)_2]} + ClSiPh_3 + LiCl \qquad (8)$$

Die Reaktion (8) eröffnet zugleich ein einfaches Verfahren zur Darstellung des bekannten Oxovanadium(IV)-Komplexes **10** [14, 15].

Die Thiovanadium(V)-Verbindung $VS(OSiPh_3)_3$ (**11**) entsteht nach Chamberlain *et al.* [5] bei der Umsetzung von VCl_4 mit $NaOSiPh_3$ in Gegenwart von elementaren Schwefel. Wir konnten die Synthese nicht reproduzieren und isolierten aus der benzolischen Reaktionslösung ein Gemisch aus $VO(OSiPh_3)_3$ und Schwefel [7]. Die Darstellung von **11** gelingt durch Oxidation des Vanadium(III)-Komplexes **2**:

$$[V(OSiPh_3)_3(THF)_2] \xrightarrow[S_8]{\Delta} VS(OSiPh_3)_3 \qquad (9)$$

11 (rote Kristalle) ist leichtlöslich in Dichlormethan und mäßig löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und siedendem *n*-Hexan. Aufgrund der geringen Löslichkeit in Benzol ist eine Molmassebestimmung nicht möglich; röntgenfähige Kristalle wurden nicht erhalten. **11** ist längere Zeit bei tieferer Temperatur (–20 °C) unzersetzt haltbar; in Lösung erfolgt langsam Zersetzung unter Abscheidung eines braunschwarzen Niederschlages und Bildung von $VO(OSiPh_3)_3$. Im Massenspektrum wird das Molekülion der monomeren Verbindung (*m/z* = 908) als Basispeak (100%) registriert. Das ^{51}V-NMR-Signal bei +126 ppm liegt jedoch im

Brought to you by | University Paris-Sud
Authenticated
Download Date | 5/18/19 12:12 AM

Tab. 1. ^{51}V-NMR-Spektren von Vanadium(V)-Schwefel-Verbindungen [7].

Verbindung	Solvens	δ [ppm]	$W_{1/2}$ [Hz]
$VS(O^tBu)_3$	C_6D_6	–450	9
$VO(S^tBu)(O^tBu)_2$	C_6D_6	–304	110
$VS(S^tBu)(O^tBu)_2$	CH_2Cl_2	+24	13
$VO(S^tBu)_2(O^tBu)$	CH_2Cl_2	+146	52
$(R)OP(\mu\text{-}S)_2V(OSiPh_3)_3$*	CH_2Cl_2	+123	26
$VO(SSiPh_3)_3$	C_6D_6	+592	16
$VS(SSiPh_3)_3$	C_7H_8	+1410	30
$VS(OSiPh_3)_3$ (**11**)	C_6D_6	+126	15

* Dithiophosphonat-Komplex, R = 4-C_6H_4OMe.

Bereich von Vanadium(V)-Schwefel-Verbindungen [7] mit zwei Schwefelatomen in der Koordinationsphäre des Vanadiumatoms (Tab. 1), was dafür spricht, dass **11** in Lösung als zweikerniger Komplex $(Ph_3SiO)_3V\langle S \rangle V(OSiPh_3)_3$ vorliegt, der unter den Aufnahmebedingungen des Massenspektrums (200 °C) thermisch in $VS(OSiPh_3)_3$ gespalten wird.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff (Ar-Schutzgas, aufbereitet über BTS-Katalysator und Molekularsieb 5 Å) durchgeführt. Dazu wurden die Lösungsmittel nach Standardmethoden getrocknet. Die Molmasse wurde kryoskopisch in Benzol oder massenspektroskopisch ermittelt. MS: Finnigan, MAT 90; EI, 70 eV, 220 °C. NMR (^{1}H, ^{51}V): Bruker AC 200 und AMX 400; δ in ppm (293 K), bezogen auf Benzol, TMS (intern) und $VOCl_3$ (extern). Der Paramagnetismus der dargestellten Vanadium-Komplexe (d^1, d^2) wird angezeigt durch die Abwesenheit eines ^{51}V-NMR-Signals (Messbereich: –2000 bis +2000 ppm). – Ausgangsverbindungen: $VO(OSiMe_3)_3$ [16], $VCl_2(TMEDA)_2$ [17], $VCl_2(Py)_4$ [17].

Darstellung der Verbindungen

Lithium-trimethylsilanolat [18]

Die Literaturvorschrift wurde wie folgt abgewandelt. 21,4 ml frisch destilliertes und über Molekularsieb 4 Å getrocknetes Hexamethyldisiloxan (100 mmol) in 100 ml Diethylether werden unter Rühren tropfenweise mit 172 ml 0,58 M Lithiummethyl-Lösung (100 mmol) in Diethylether versetzt. Die Reaktionslösung wird 20 h bei R. T. gerührt, anschließend i. Vak. bis zur Trockne eingeengt und der Rückstand bei 50 °C i. Vak. getrocknet. Zur Entfernung von nicht umgesetzten Lithiummethyl wird das Rohprodukt in Diethylether aufgenommen und vom Unlöslichen durch wiederholtes Zentrifugieren getrennt. Die etherische Lösung wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der weiße Rückstand 2 h i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 4,5 g (47%). – C_3H_9LiOSi (96.14): ber. Li 7.22; gef. Li 7.3.

*Tris(trimethylsilanolato)vanadium(III) (**1**)*

2,5 g $VCl_3 \cdot 3$ THF (6,7 mmol) in 85 ml Tetrahydrofuran werden unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1,93 g $LiOSiMe_3$ (20,1 mmol) in 25 ml Tetrahydrofuran versetzt. Man rührt das Reaktionsgemisch 24 h, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und nimmt den Rückstand in 80 ml *n*-Hexan auf. Das unlösliche LiCl wird durch Zentrifugieren abgetrennt und die Lösung i. Vak. zur Trockne eingeengt. Das dunkelgrüne Kristallpulver wird 3 h i. Hochvak. bei 85 °C getrocknet. Ausbeute: 1,7 g (80%). – Molmasse: gef. 668. – $C_9H_{27}O_3Si_3V$ (318.51): ber. C 33.94, H 8.55, V 15.99; gef. C 33.9, H 7.5, V 15.7.

*Tetrakis(trimethylsilanolato)vanadium(IV) (**4**)*

4,77 g $VO(OSiMe_3)_3$ (14,3 mmol) in 40 ml *n*-Hexan werden unter Rühren tropfenweise mit 9,1 ml 1.5 M Lithium-*n*-butyl-Lösung (14,9 mmol) in *n*-Hexan versetzt und anschließend 30 min unter Rückfluss erhitzt (Gas-Entwicklung!). Nach Zugabe von 1,62 g Trimethylchlorsilan (14,9 mmol) in 10 ml *n*-Hexan wird das Reaktionsgemisch 24 h bei R. T. gerührt. Das ausgefallene LiCl wird abzentrifugiert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der ölige, blaugrüne Rückstand i. Hochvak. (10^{-4} Torr) destilliert. Blaues Öl; leichtlöslich in unpolaren organischen Solventien. Ausbeute: 2,6 g (45%). – $C_{12}H_{36}O_4Si_4V$ (407.69): ber. C 35.35, H 8.90, V 12.49; gef. C 35.4, H 8.7, V 12.7.

*Bis(tetrahydrofuran)-tris(triphenylsilanolato)vanadium(III) (**2**)*

1,62 g $VCl_3 \cdot 3$ THF (4,34 mmol) / 225 ml Tetrahydrofuran; 3,68 g $LiOSiPh_3$ (13,02 mmol) / 125 ml Tetrahydrofuran. Wie **1** behandeln, jedoch den weiß-violetten Rückstand in Toluol aufnehmen. Das unlösliche LiCl wird abzentrifugiert und die Lösung bei –18 °C aufbewahrt, wobei sich violette Kristalle und ein weißer Niederschlag ausscheiden. Nach dem Dekantieren der Mutterlauge werden die schweren violetten Kristalle durch mehrmaliges Aufschlämmen in *n*-Pentan von dem leicht beweglichen weißen Pulver abgetrennt, zweimal aus Toluol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Violette Kristalle; unlöslich in *n*-Pentan, löslich in Benzol und Toluol. Ausbeute: 3,7 g (83%). – Molmasse: gef. 550. – $C_{62}H_{61}O_5Si_3V$ (1021.31): ber. C 72.91, H 6.02, Si 8.25, V 4.99; gef. C 73.1, H 6.2, Si 8.2, V 4.6. Weißer Feststoff, $VO(OSiPh_3)_3$ [7]: – ^{51}V-NMR (C_6D_6): δ = –725.

Brought to you by | University Paris-Sud
Authenticated
Download Date | 5/18/19 12:12 AM

*Tetrahydrofuran-tris(triphenylsilanolato)vanadium(III) (**5**)*

2,0 g **2** (1,96 mmol) werden mit einem Glasstab zu Pulver zerrieben und unter Rühren langsam i. Hochvak. (10^{-6} Torr) auf 110 °C erwärmt. Hierbei erfolgt ein Farbwechsel der Substanz von violett nach blau; in einer Kühlfalle kondensiert eine farblose Flüssigkeit, die ^{1}H-NMR-spektroskopisch als Tetrahydrofuran identifiziert wird. Nach 2-stdg. Erhitzen ist die Reaktion beendet. Blaues Pulver. Ausbeute: 1,8 g (97%). – Molmasse: gef. 881. – $C_{58}H_{53}O_4Si_3V$ (949,21): ber. C 73.39, H 5.63, Si 8.87, V 5.37; gef. C 72.8, H 5.9, Si 8.8, V 5.3.

*Bis(pyridin)-tris(triphenylsilanolato)vanadium(III)-toluol (**6**)*

0,66 g **2** (0,64 mmol) werden in 15 ml Pyridin gelöst und 24 h bei R. T. gerührt. Das Lösungsmitel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Toluol / *n*-Hexan (9:1) umkristallisiert. Orangerote Kristalle. Ausbeute: 0,57 g (79%).

0,84 g $VCl_3 \cdot 3$ Py (2,13 mmol) werden in 75 ml Toluol suspendiert, unter Rühren portionsweise mit 1,89 g $LiOSiPh_3$ (6,7 mmol) versetzt und 45 min unter Rückfluss erhitzt. Der unlösliche Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt, zweimal mit 15 ml Toluol und anschließend mit 15 ml *n*-Hexan gewaschen. Die vereinigten Lösungen werden i. Vak. eingeengt; man lässt 12 h bei –20 °C stehen, entfernt die Mutterlauge durch Dekantieren und trocknet die orangeroten Kristalle i. Vak.. Ausbeute: 1,78 g (74%).

0,91 g $VCl_2 \cdot 4$ Py (2,08 mmol) / 50 ml Toluol; 1,18 g $LiOSiPh_3$ (4,18 mmol). Wie oben behandeln, jedoch 90 min unter Rückfluss erhitzen. Orangerote Kristalle; leichtlöslich in Dichlormethan, mäßig löslich in Benzol und Toluol, unlöslich in *n*-Hexan. Ausbeute: 1,1 g (47%). – ^{1}H-NMR (CD_2Cl_2): δ = 8.0 - 6.5 (breit, Ph, Py, C_7H_8), 2.30 (s, $C_7H_{8)}$. – $C_{64}H_{55}N_2O_3Si_3V \cdot C_7H_8$ (1127.43): ber. C 75.63, H 5.63, N 2.48, V 4.52; gef. C 74.6, H 5.7, N 2.4, V 4.4.

*Tetramethylethylendiamin-oxo-triphenylsilanolatovanadium(III) (**9**)*

1,13 g VCl_2 $(TMEDA)_2$ (3,2 mmol) in 70 ml Toluol werden unter Rühren portionsweise mit 1,81 g $LiOSiPh_3$ (6,4 mmol) versetzt und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des unlöslichen Niederschlags wird die blaue Lösung i. Vak. zur Trockne eingeengt, der zähflüssige Rückstand in 20 ml *n*-Hexan aufgenommen und 2 h gerührt. Anschließend wird filtriert und das Rohprodukt aus 20 ml Toluol umkristallisiert. Blaue Kristalle; unlöslich in *n*-Hexan, löslich in aromatischen Solventien. Ausbeute: 0,21 g (14%). – MS: *m/z* (%) = 458 (11) [M^+], 199 (100) [$VO_2(TMEDA)^+$]. – $C_{24}H_{31}N_2O_2SiV$ (458.53): ber. C 62.86, H 6.82, N 6.11; gef. C 62.9, H 7.0, N 6.1.

Bis(tetrahydrofuran)-oxovanadium(IV)-dichlorid [14, 15]

Neues Verfahren: 1,3 g VCl_4 (6,74 mmol) in 25 ml Toluol werden bei –78 °C unter Rühren tropfenweise mit 1,9 g $LiOSiPh_3$ (6,74 mmol) in 30 ml Tetrahydrofuran versetzt. Die Reaktionslösung wird 24 h bei R. T. gerührt, anschließend i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Nach dem Abtrennen des unlöslichen LiCl wird die grüne Lösung i. Vak. weitgehend eingeengt und der ausgefallene Feststoff aus Dichlormethan / *n*-Pentan umkristallisiert. Olivgrünes Pulver. Ausbeute: 1,1 g (58%). – $C_8H_{16}Cl_2O_3V$ (282.06): ber. C 34.06, H 5.72, Cl 25.14, V 18.04; gef. C 33.8, H 5.5, Cl 24.6, V 17.8.

*Tris(triphenylsilanolato)-thiovanadium(V) (**11**)*

1,19 g $VCl_3 \cdot 3$ THF (3,2 mmol) werden in 70 ml Toluol suspendiert, unter Rühren portionsweise mit 2,71 g $LiOSiPh_3$ (9,6 mmol) versetzt und 20 h bei R. T. gerührt. Nach dem Abtrennen des unlöslichen Feststoffes gibt man zur violetten Lösung portionsweise 0,6 g sublimierten Schwefel (18,7 mmol) und erhitzt 2 h auf 110 °C. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. vollständig entfernt und der rotbraune Rückstand dreimal mit 50 ml heißem *n*-Hexan extrahiert, wobei beim Abkühlen bereits rote Kristalle, mit Schwefel verunreinigt, ausfallen. Die reine Verbindung erhält man durch fraktionierte Kristallisation aus *n*-Hexan. Rote Kristalle. Ausbeute: 0,9 g (31%). – MS: *m/z* (%) = 908 (100) [M^+]. – $C_{54}H_{45}O_3SSi_3V$ (909.16): ber. C 71.33, H 4.99, S 3.53, V 5.60; gef. C 70.1, H 5.5, S 3.9, V 5.2.

[1] a) F. Schindler, H. Schmidbaur, Angew. Chem. **79**, 697 (1967), Übersicht; b) M. Rost, H. Görls, W. Imhof, W. Seidel, K. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem. **624**, 1994 (1998).
[2] W. Seidel, U. Weinzierl, Z. Chem. **29**, 29 (1989).
[3] K. J. Covert, D. R. Niethammer, M. C. Zonnevylle, R. E. La Pointe, C. P. Schaller, P. T. Wolczanski, Inorg. Chem. **30**, 2494 (1991).
[4] I. M. Thomas, Canad. J. Chem. **39**, 1386 (1961).

Brought to you by | University Paris-Sud
Authenticated
Download Date | 5/18/19 12:12 AM

[5] M. M. Chamberlain, G. A. Jabs, B. B. Wayland, J. Org. Chem. **27**, 3321 (1962).
[6] F. Preuss, L. Ogger, Z. Naturforsch. **37b**, 957 (1982).
[7] F. Preuss, H. Noichl, Z. Naturforsch. **42b**, 121 (1987).
[8] F. J. Feher, J. F. Walzer, Inorg. Chem. **30**, 1689 (1991).
[9] M. Huang, C. W. De Kock, Inorg. Chem. **32**, 2287 (1993).
[10] H. Funk, W. Weiss, M. Zeising, Z. Anorg. Allg. Chem. **296**, 36 (1958).
[11] F. Preuss, M. Steidel, R. Exner, Z. Naturforsch. **45b**, 1618 (1996).
[12] S. Gambarotta, F. van Bolhuis, M. J. Chiang, Inorg. Chem. **26**, 4301 (1987).
[13] F. Preuss, M. Vogel, U. Fischbeck, J. Perner, G. Overhoff, E. Fuchslocher, F. Tabellion, B. Geiger, G. Wolmershäuser, Z. Naturforsch. **56b**, 1100 (2001).
[14] H. J. Seifert, W. Sauerteig, Z. Anorg. Allg. Chem. **376**, 245 (1970).
[15] H. Tietz, K.Schwetlick, G.Kreisel, Z. Chem. **25**, 290 (1985).
[16] a) M. Schmidt, H. Schmidbaur, Angew. Chem. **71**, 220 (1959); b) F. Preuss, W. Towae, Z. Naturforsch. **36b**, 1130 (1981).
[17] J. J. H. Edema, W. Stauthamer, F. van Bolhuis, S. Gambarotta, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, Inorg. Chem. **29**, 1302 (1990).
[18] I. Ruidisch, M. Schmidt, Angew. Chem. **75**, 575 (1963)

Brought to you by | University Paris-Sud
Authenticated
Download Date | 5/18/19 12:12 AM