

Analyse kann die Natur kleinster Kolloidteilchen in Lösung untersucht werden, die wahrscheinlich bei Keimbildungs- und Wachstumsprozessen in Kolloidlösungen eine zentrale Rolle spielen.

### Experimentelles

Die Synthesen wurden in einem 100 mL-Pyrex-Rundkolben durchgeführt, der wie folgt gereinigt wurde. Eine Reinigungslösung [20] aus Flußsäure, Salpetersäure und einer oberflächenaktiven Substanz (Lipsol) wurde 10 min im Kolben stehen gelassen, dann wurde zehnmal mit heißem Leitungswasser, fünfmal mit destilliertem Wasser und noch dreimal mit in einer Glasapparatur destilliertem Wasser gespült. PTF-beschichtete Magnetrührstäbe wurden durch mehrstündiges Kochen in Königswasser von Metallresten gesäubert und anschließend wie der Kolben gespült. Kolben und Rührstab wurden mit in Glas destilliertem Wasser 30 min ausgekocht; dieses wurde anschließend verworfen.

Eine Lösung von 248 mg  $H_2PtCl_6$  (Johnson Matthey Chemicals, 39.34 % Pt) in 25 mL in Glas destilliertem Wasser wurde unter Rühren zu einer Lösung von 3 g PVP (Polysciences, mittleres Molgewicht 10 000) in 25 mL Methanol (analyserein) gegeben. Der Rührstab wurde entfernt und die Mischung in einer Stickstoffatmosphäre 70 min zum Sieden erhitzt. Danach ließ man das Sol auf Raumtemperatur abkühlen. Ein kleiner Anteil ( $< 1$  mL) wurde für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen abgetrennt. Nach Hinzufügen eines aliquoten Teils (0.5 mL) einer 0.2 M NaOH-Lösung wurde das Sol im Stickstoffstrom bis auf 5 mL eingengt. Das Sol änderte während dieser beiden Prozesse seine Farbe nicht, und auch nach erneuter Verdünnung blieb das optische Spektrum gleich. Diese Probe wurde für die EXAFS-Untersuchung verwendet.

Die VIS-Spektren (400–800 nm) (PYE-Unicam-SP-8800-Spektralphotometer) wurden an Proben in 1 mm dicken Quarzzellen aufgenommen. Die Sole waren zwar unter Stickstoff hergestellt worden, bei Luftzutritt konnten aber optisch keine Veränderung an ihnen festgestellt werden; deshalb wurden die Proben für die EXAFS- und HREM-Untersuchungen nicht vor Luftzutritt geschützt.

Die Proben für die EM-Untersuchungen wurden durch Trocknung eines Tropfens des Sols auf einem mit amorphem Kohlenstoff beschichteten Kupfernetz hergestellt. Erste TEM-Untersuchungen wurden bei 200 kV an einem Elektronenmikroskop (JEOL-JEM-200CX) mit einem seitlichen „double-tilt“-Goniometerkopf unternommen; für die HREM-Studien wurden ein modifiziertes Gerät gleichen Typs [21] ( $C_s = 0.52$  mm,  $C_c = 1.05$  mm bei 200 kV) und ein JEOL-JEM-400EX-Elektronenmikroskop ( $C_s = 1.0$  mm,  $C_c = 1.7$  mm bei 400 kV) benutzt (Auflösung bis zu 1.95 bzw. 1.7 Å). Geeignet orientierte Partikel wurden durch „Trial und Error“ gesucht. Die Ausrichtung des Linsensystems [22] wurde optimiert, und der Objektivlinsen-Astigmatismus wurde anhand der Körnung des amorphen Kohlenstofffilms korrigiert. Alle hochaufgelösten Aufnahmen wurden bei Vergrößerungen zwischen 300 000  $\times$  und 700 000  $\times$  erhalten.

EXAFS-Spektren des hochkonzentrierten Sols (ca. 0.1 M) und von Pt-Pulver (Johnson Matthey Chemicals) wurden an der „Beam Line“ 9 der Synchrotronstrahlenquelle am SERC Daresbury Laboratory im Transmittance-Modus aufgenommen. Die Hintergrundstrahlung wurde mit dem Programm PAXAS [23] subtrahiert. Die Fenstergrenzen für die Fourier-Filtration an den Spektren der ersten Koordinationssphäre lagen bei 1.98 bis 3.42 Å bzw. 1.97 bis 3.47 Å für Bulk-Metall bzw. Kolloid in den nicht-phasenverschobenen Spektren. Die Fourier-Filtration stellt sicher, daß die Beiträge von entfernten Koordinationssphären herausgefiltert werden und liefert zudem ein Spektrum mit 200 gleichmäßig verteilten Punkten im  $k$ -Raum.

Allen Berechnungen liegt die Spherical-Wave-Theorie von Lee und Pendry [24] zugrunde, wobei Algorithmen verwendet wurden, die auf polykristalline oder amorphe Proben zugeschnitten sind [25]. 25 Phasenverschiebungen wurden zur Berechnung der Rückstreuterm verwendet. Die Wellenfunktion für den angeregten Zustand wurde für ein Atom berechnet, dessen äußere Elektronen in Gegenwart einer Lücke in den 2p-Orbitalen völlig relaxiert sind. Ein konstantes imaginäres Potential von  $-7$  eV wurde zur Beschreibung der inelastischen Prozesse benutzt. Dieser kleine Wert stellt ein adäquates Modell für kurzlebige Metallatomzustände mit Löchern in inneren Schalen dar. Die Analyse besteht aus einer Minimierung des Fit-Indexes

$$S(k^3(X_i^T - X_i^E))^2$$

mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate;  $X^T$  und  $X^E$  sind die theoretischen und gemessenen EXAFS-Kurven. Diese Verfeinerung hängt von der absoluten Amplitude des Spektrums ab. Der Index  $R$  ist danach ein Maßstab für die Genauigkeit der Anpassung.

$$R = \frac{\int |(X^T(k) - X^E(k))|^2 dk}{\int |X^E(k)|^2 dk} \times 100$$

Die verfeinerten Parameter sind: der Abstand des absorbierenden Teilchens zu der rückstreuenden Sphäre der nächsten Nachbarn,  $R_1$ ; der Debye-Waller-Faktor der ersten Sphäre der nächsten Nachbarn,  $A_1$ , mit  $A_1 = 2 s^2$ ; die Energie des emittierten Photoelektrons bei  $k = 0$ ,  $E_0$ .

Eingegangen am 25. Oktober 1988 [Z 3025]

- [1] M. J. Yacaman, K. Heinemann, C. Y. Yang, H. Poppa, *J. Cryst. Growth* 47 (1979) 187.
- [2] H. Hofmeister, H. Haefke, M. Krohn, *J. Cryst. Growth* 58 (1982) 507.
- [3] D. G. Duff, A. C. Curtis, P. P. Edwards, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, A. I. Kirkland, D. E. Logan, *Angew. Chem.* 99 (1987) 688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 676.
- [4] D. J. Smith, L. D. Marks, *J. Cryst. Growth* 54 (1981) 433.
- [5] G. Schmid, *Struct. Bonding (Berlin)* 62 (1985) 51.
- [6] J. M. Thomas, G. R. Millward, A. Harriman, *New J. Chem.* 11 (1988) 757.
- [7] H. Hirai, *J. Macromol. Sci.-Chem. Part A* 13 (1979) 633.
- [8] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *J. Macromol. Sci.-Chem. Part A* 13 (1979) 727.
- [9] D. N. Furlong, A. Launikonis, W. H. F. Sasse, J. V. Sanders, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 80* (1984) 571.
- [10] C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 2200.
- [11] L. R. Wallenberg, J.-O. Bovin, A. K. Petford-Long, D. J. Smith, *Ultramicroscopy* 20 (1986) 71.
- [12] G. Schmid, N. Klein, *Angew. Chem.* 98 (1986) 910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 922.
- [13] M. L. Sattler, P. N. Ross, *Ultramicroscopy* 20 (1986) 21.
- [14] D. A. Jefferson, A. I. Kirkland, *Institute of Physics Short Meetings Series* (Institute of Physics, Bristol, U.K.) 11 (1988) 71.
- [15] D. G. Duff, P. P. Edwards, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, A. I. Kirkland, unveröffentlicht.
- [16] J. H. Sinfelt, G. H. Via, F. W. Lytle, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 2009.
- [17] B. Moraweck, G. Clugnet, A. J. Renouprez, *Surf. Sci.* 81 (1979) L361.
- [18] C. Solliard, M. Flueli, *Surf. Sci.* 156 (1985) 487.
- [19] S. N. Khanna, J. P. Bucher, J. Buttet, F. Cyrot-Lackmann, *Surf. Sci.* 127 (1983) 165.
- [20] P. R. van Rhee, M. J. McKelvy, W. S. Glaunsinger, *J. Solid State Chem.* 67 (1987) 151.
- [21] D. A. Jefferson, G. R. Millward, J. M. Thomas, R. Brydson, A. Harriman, K. Tsuno, *Nature* 323 (1986) 428.
- [22] D. J. Smith, L. A. Bursill, G. J. Wood, *Ultramicroscopy* 16 (1985) 19.
- [23] N. Binsted, *Program for the Analysis of X-ray Absorption Spectra (PAXAS)*, University of Southampton (U.K.) 1988.
- [24] P. A. Lee, J. B. Pendry, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 2795.
- [25] S. J. Gurman, N. Binsted, I. Ross, *J. Phys. C* 17 (1984) 143.

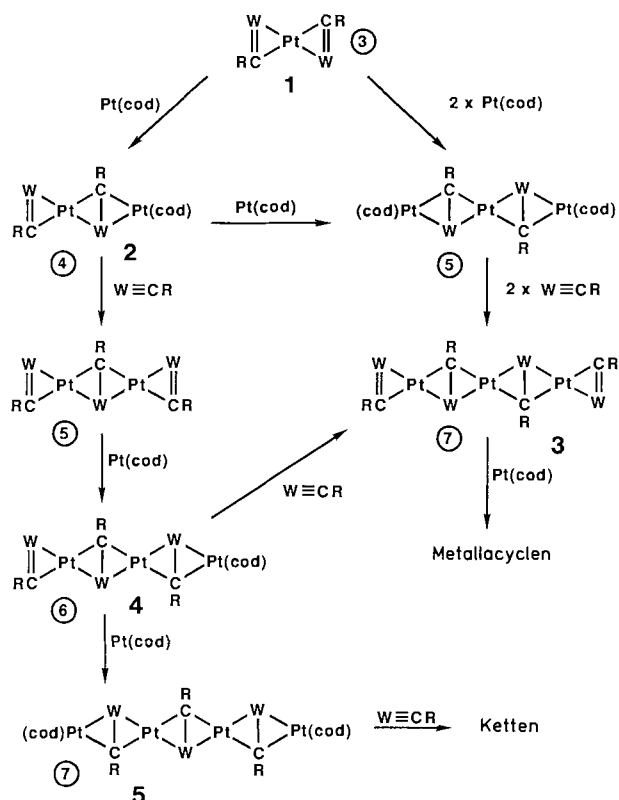
## Kettenförmige Komplexe mit elf Metallatomen \*\*

Von Simon J. Davies, Judith A. K. Howard,  
Rupert J. Musgrove und F. Gordon A. Stone \*

Die Synthese mehrkerniger Metallkomplexe durch gezieltes Vorgehen und nicht durch glückliche Zufälle ist eine große Herausforderung. Um Spezies mit W–Pt-Bindungen aufzubauen, sind wir von Verbindungen des Typs **1** mit drei Metallatomen ausgegangen<sup>[1]</sup>. Daraus können kettenförmige Komplexe mit bis zu sieben Metallatomen synthetisiert werden (Schema 1). Bei Verwendung von  $[Ni(cod)_2]$  oder  $[Mo(=CR)(CO)_2Cp]^{[1,2]}$  lassen sich nach dieser Methode auch Ni- bzw. Mo-Atome in die Ketten einbauen. Die so erhaltenen mehrkernigen Metallverbindungen liegen in Lösung immer als Diastereomeren-Gemische vor<sup>[3]</sup>. Versuche, die Kettenlänge von siebenkernigen Metallclustern wie **3** mit terminalen C=M-Gruppen (M = Mo oder W) zu vergrößern, blieben erfolglos. Dies beruht auf der Form dieser bereits früher zugänglichen Intermediate, die vorzugsweise zur Bildung von Metallacyclen führt („Sterncluster“, Abb. 1 a)<sup>[4]</sup>. Das Problem konnte nun durch Verwendung siebenkerniger Metallverbindungen vom Typ **5** mit terminalen Pt(cod)-Gruppen überwunden werden: Diese Verbindungen liegen nicht in der Kettenkonformation vor, welche die Bildung von Metallacyclen begünstigt.

[\*] Prof. Dr. F. G. A. Stone, S. J. Davies, Dr. J. A. K. Howard, R. J. Musgrove  
Department of Inorganic Chemistry, University of Bristol  
Bristol BS8 1TS (England)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom US Air Force Office of Scientific Research gefördert (Grant 86-0125).

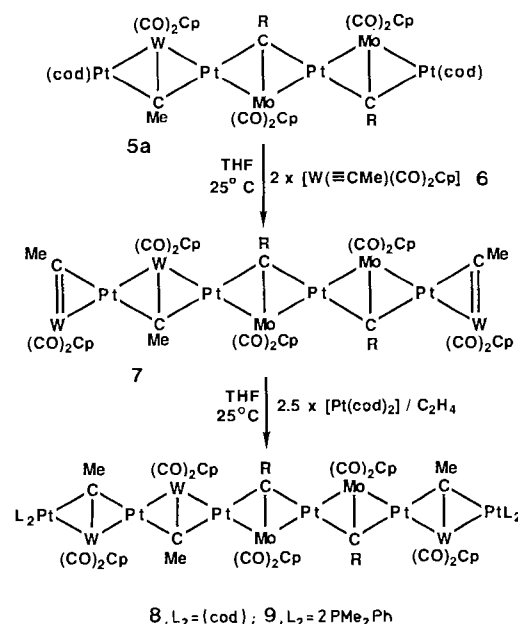


Schema 1. Stufenweise Synthese mehrkerniger Wolfram-Platin-Cluster. Die eingekreisten Zahlen geben die Anzahl der Metallatome in den Ketten an.  $W \equiv CR = [W(\equiv CR)(CO)_2Cp]$ ;  $R = \text{Alkyl, Aryl}$ ;  $Cp = \eta^5-C_5H_5$ ;  $Pt(cod) = [Pt(cod)_2]/C_2H_4$ ;  $cod = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ .



Die Umsetzung des sechskernigen Clusters **4a**<sup>[1b]</sup> mit 1.5 Äquivalenten  $[Pt(cod)_2]$  in Tetrahydrofuran (THF) liefert braune Kristalle der siebenkernigen Spezies **5a**. Es entsteht ein einziges Isomer<sup>[5]</sup>, das als Ausgangsverbindung für die Synthese der neun- bzw. elfkernigen Verbindungen **7** und **8** diente (Schema 2).

Aus den NMR-Spektren geht hervor<sup>[5]</sup>, daß von beiden Verbindungen ebenfalls nur ein Isomer gebildet wird. Da von



Schema 2. Stufenweise Synthese vielkerniger Metallcluster.  $R = C_6H_4Me-4$ .

Verbindung **8** keine röntgentauglichen Kristalle erhalten werden konnten, wurde **8** mit  $PMe_2Ph$  im Überschuß zu **9** umgesetzt, das geeignete Kristalle lieferte.

Die röntgenographisch ermittelte Struktur von Verbindung **9** ist in Abbildung 1 b wiedergegeben<sup>[6]</sup>. Das Molekül

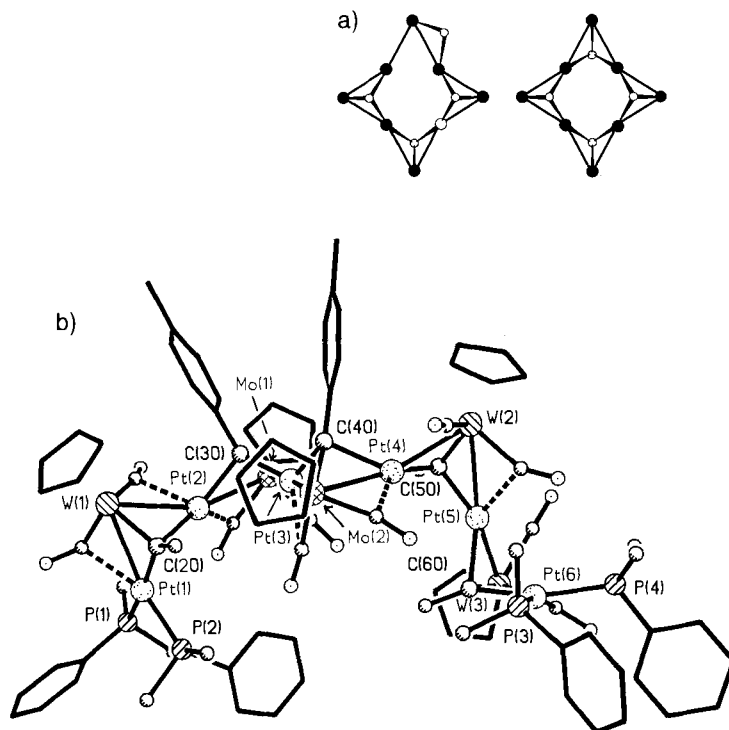


Abbildung 1. a) Das Grundgerüst der „asymmetrischen“ und „symmetrischen“ „Sterncluster“  $[M_4M'_2(\mu-CR)_4(CO)_8Cp_4]$  ( $M = Mo$  oder  $W$ ,  $M' = Ni$  oder  $Pt$ ). Gezeigt sind die Metallatome (schwarz) und die Kohlenstoffatome der Alkyldingruppen. In Lösung isomerisieren die asymmetrischen Spezies zu den symmetrischen Isomeren. Es sollte experimentell möglich sein, auf diesem Weg auch Metallacyklen mit anderen Metallatom-Sequenzen, z. B.  $Mo \cdot Pt \cdot W \cdot Ni \cdot W \cdot Pt \cdot Mo \cdot Ni$  oder  $W \cdot Pt \cdot Mo \cdot Ni \cdot W \cdot Pt \cdot Mo \cdot Ni$ , herzustellen. b) Struktur der Verbindung **9** im Kristall. Ausgewählte Abstände (Mittelwerte) [Å]:  $Pt-W$  2.751,  $Pt-Mo$  2.745,  $Pt \cdots Pt$  3.040,  $\mu_3-C-W$  2.04,  $\mu_3-C-Mo$  1.98,  $P-Pt$  2.30.

besteht aus fünf eckenverknüpften  $(\mu_3-CMPt_2)$ -Gruppen ( $M = Mo$  oder  $W$ ) mit vier gemeinsamen Platinatomen. Von den sechs  $Pt$ -Atomen sind  $Pt-2$  bis  $Pt-5$  durch Alkyldin-Metall-Fragmente annähernd tetraedrisch koordiniert;  $Pt-1$  und  $Pt-6$  dagegen befinden sich in quadratisch-planarer Umgebung mit einem Alkyldin-Wolfram-Fragment und zwei  $PMe_2Ph$ -Gruppen als Liganden. Alle  $CO$ -Liganden (außer jeweils einem an  $W-2$  und  $W-3$ ) überbrücken  $W-Pt$ -Bindungen.

### Experimentelles

**5a:** Eine gekühlte ( $0^\circ C$ ), Ethylen-gesättigte Lösung von 0.05 g (0.12 mmol)  $[Pt(cod)_2]$  in 20 mL THF wird mit einer Lösung von 0.15 g (0.09 mmol) **4a** in 25 mL THF versetzt. Nach 4 h Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 15 mL  $CH_2Cl_2$ /Petrolether (4/1) aufgenommen und an Aluminiumoxid chromatographiert. Eluieren mit dem gleichen Lösungsmittel liefert ein braunes Eluat, aus dem nach Entfernen des Solvens im Vakuum braunes, mikrokristallines **5a** (0.11 g, 62%) erhalten wird.

**7:** Eine Lösung von 0.15 g (0.08 mmol) **5a** in 15 mL THF wird zu einer Lösung von 0.10 g (0.30 mmol) **6** in 10 mL THF gegeben. Die Mischung wird 3 h unter  $C_2H_4$ -Druck (2 atm) gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand in 10 mL  $CH_2Cl_2$  gelöst und an Aluminiumoxid chromatographiert. Eluieren mit dem gleichen Solvens liefert zunächst unumgesetztes **6**, dann eine braune Fraktion, die **7** enthält. Entfernen des Solvens im Vakuum und Kristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Petrolether liefern **7** (0.17 g, 92%).

**8, 9:** Eine Lösung von 0.15 g (0.06 mmol) **7** in 20 mL THF wird langsam zu einer gekühlten ( $0^\circ C$ ),  $C_2H_4$ -gesättigten Lösung von 0.06 g (0.17 mmol)  $[Pt(cod)_2]$  in 20 mL THF gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur im

Vakuum und 3 h Rühren wird der Rückstand in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und chromatographiert. Eluieren mit dem gleichen Solvens liefert eine braune Fraktion, aus der nach Entfernen des Solvens **8** erhalten wird (0.15 g, 80%), das aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether kristallisiert. – Die Umsetzung von 0.15 g (0.05 mmol) **8** in 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 0.04 g (0.3 mmol)  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  ergibt nach 30 min **9** (0.15 g, 90%).

Eingegangen am 16. Januar 1989 [Z 3126]

- [1] a) G. P. Elliott, J. A. K. Howard, T. Mise, I. Moore, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 2091; b) S. J. Davies, G. P. Elliott, J. A. K. Howard, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *ibid.* 1987, 2177.  
 [2] S. J. Davies, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, 785.  
 [3] Die beiden C=W-Bindungen in den enantiomeren Verbindungen **1** mit drei Metallatomen stehen senkrecht aufeinander. Bei der Addition eines  $\text{Pt}(\text{cod})$ -Fragments an eine dieser Bindungen bilden sich zwei Diastereomere von **2** [1]. Mit zunehmender Kettenlänge steigt auch die Anzahl der möglichen Diastereomere. Die siebenkernigen Metallverbindungen könnten maximal zehn Isomere bilden; dies wurde aus den Möglichkeiten abgeleitet, nach denen die kettenbildenden Dreiecke verknüpft werden können. Die NMR-Untersuchungen zeigen jedoch, daß – vermutlich aus sterischen Gründen – nicht alle denkbaren Isomere gebildet werden. Die chromatographische Trennung der Isomere ist prinzipiell möglich, obwohl es in Lösung zu Reäquilibrierungen kommt [1, 2].  
 [4] a) G. P. Elliott, J. A. K. Howard, T. Mise, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* 98 (1986) 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 190; b) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 2189.  
 [5] Ausgewählte NMR-Daten (270 und 400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $J$  in Hz): **5a**:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  = 267.1, 263.8, 259.8 ( $\mu_3\text{-C}$ ), 247.6, 244.2, 240.7, 236.9, 235.3, 227.1 (CO);  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  ( $^{195}\text{Pt}$ , 21.4 MHz):  $\delta$  = 1234, 946, 401, 311 ( $J(\text{PtPt})$  1211–78). – **7**:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  = 329.4, 328.9 ( $\mu_2\text{-C}$ ), 275.9, 274.8, 273.7 ( $\mu_3\text{-C}$ );  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  = 1284, 1181, 1073, 855. – **8**:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  = 267.1, 266.2, 265.4, 262.6, 259.2 ( $\mu_3\text{-C}$ ), 245.7, 244.6, 242.2, 240.2, 236.5, 235.0, 233.7 (CO), 227.9 ( $2 \times \text{CO}$ ), 226.4 (CO);  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  = 1500, 1105, 959, 762, 339, 319 ( $J(\text{PtPt})$  1377–351). – **9**:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  = 266.8 (d,  $\mu_3\text{-C}$ ,  $J(\text{PC})$  = 55), 266.1, 263.2 ( $\mu_3\text{-C}$ ), 261.3 (d,  $\mu_3\text{-C}$ ,  $J(\text{PC})$  = 52), 259.0 ( $\mu_3\text{-C}$ ), 247.8, 244.7 (CO), 241.8 (d, CO,  $J(\text{PC})$  = 9), 239.2 (d, CO,  $J(\text{PC})$  = 9), 238.0, 237.4, 234.5, 229.6, 223.4, 221.0 (CO);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta$  = –4.75 (d,  $J(\text{PP})$  = 5,  $J(\text{PtP})$  = 3755), –5.12 (d,  $J(\text{PP})$  = 7,  $J(\text{PtP})$  = 3876), –7.45 (d,  $J(\text{PP})$  = 5,  $J(\text{PtP})$  = 3188), –8.25 (d,  $J(\text{PP})$  = 5,  $J(\text{PtP})$  = 3150 Hz).  
 [6] Monoklin,  $C2/c$  (Nr. 15),  $Z$  = 8,  $a$  = 42.37(2),  $b$  = 12.262(8),  $c$  = 40.71(4) Å,  $\beta$  = 98.57(7)°,  $V$  = 20920(30) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}$  = 2.13 g cm<sup>–3</sup>,  $F(000)$  = 12320,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 117.7 cm<sup>–1</sup>;  $2\theta \leq 50^\circ$  ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda$  = 0.71073 Å,  $\omega$ -2  $\theta$ -Scans, 293 K); 18493 unabhängige Reflexe, davon 6160 mit  $F \geq 6\sigma(F)$ ; Verfeinerung mit Direkten Methoden (Nicolet P3/mv),  $R_1$  = 0.091,  $R_2$  = 0.092. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Center, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## catena-Poly[bis- $\mu$ -(*o*-oxyphenylenoxy)silicium]: Die Kristallstruktur des Orthokieselsäureesters des Brenzcatechins\*\*

Von Wolfgang Höhle, Urszula Dettlaff-Weglikowska,  
Leonhard Walz und Hans Georg von Schnering\*

Die überraschende Folgerung aus den Untersuchungen von Meyer und Nagorsen<sup>[1]</sup> zur Struktur der Titelverbindung **1**, nach der eine planar-quadratische  $\text{SiO}_4$ -Koordination vorliegt, hat zu stets wiederkehrenden Diskussionen geführt. Mit Recht hat Dunitz<sup>[2]</sup> darauf hingewiesen, daß die von Meyer und Nagorsen geführte Diskussion nicht stichhaltig ist, und er hat vermutet, daß die untersuchten Kristalle

nicht die der Verbindung **1** waren, sondern aus dem Hydrolyseprodukt Brenzcatechin **2** bestanden. Weder die Replik von Nagorsen und Meyer<sup>[3]</sup> noch theoretische Untersuchungen<sup>[4]</sup> konnten dieses Problem lösen. Gleiches gilt für vielfältige Versuche, durch Strukturbestimmungen an ähnlichen Verbindungen zu einer Lösung zu kommen, denn stets bleibt die Unsicherheit bezüglich der Verbindung **1**.



Der Orthokieselsäureester **1** bildet sich aus  $\text{SiCl}_4$  und Brenzcatechin in Lösemitteln<sup>[5, 6]</sup> oder auch aus Brenzcatechin und  $\text{Si/Cu}$  unter  $\text{H}_2$  im Autoklaven<sup>[7]</sup>. Je nach Aufarbeitung entstehen transparente, bernsteingelbe Harze<sup>[5]</sup>, farbloses Glas<sup>[7]</sup> oder farbloses Pulver<sup>[6]</sup>. Offensichtlich gelang es nur Meyer und Nagorsen, Einkristalle von **1** zu erhalten, und genau diese Kristalle könnten aber auch Brenzcatechin gewesen sein. Damit ist die zu lösende Aufgabe klar definiert: 1) Es müssen Kristalle von **1** hergestellt werden, und es muß die Struktur bestimmt werden. 2) Es ist zu klären, ob diese Kristalle identisch mit denen von Meyer und Nagorsen sind oder nicht.

Die Ausgangssubstanz zur Kristallzüchtung wurde wie beschrieben<sup>[6]</sup> hergestellt<sup>[8]</sup>. Unser so erhaltenes Produkt ist ein farbloses röntgenamorphes Pulver. Einkristalle von **1** bilden sich ohne Komplikationen und stets reproduzierbar durch Sublimation in unter Hochvakuum ( $p < 10^{-4}$  Pa) abgeschmolzenen, sorgfältig ausgeheizten Quarzampullen (Länge 15 cm, Durchmesser außen 1.3 cm) im Temperaturgefälle von 540 K nach 523 K innerhalb von vier Wochen. Die Sublimation kann auch bei niedrigeren Temperaturen (540 K nach 493 K) durchgeführt werden. Bei  $T < 423$  K scheidet sich jedoch glasartiges, röntgenamorphes Material ab. Die Kristalle sind farblose, transparente, zuweilen stark verwachsene derbe Stäbchen, die bei der geringsten mechanischen Beanspruchung asbestartig auffächern und dabei opak werden. Die Strukturbestimmung erfolgte an einem 3 mm langen Bruchstück, von dem lediglich ein ausgewählter glasklarer Bereich zur Intensitätsmessung benutzt wurde<sup>[9]</sup>. Wegen dieser ungünstigen Gegebenheiten ist die Strukturbestimmung (vgl. unten) etwas ungenauer als üblich.

Nach DTA-Untersuchungen in geschlossenen Quarzampullen verhalten sich Rohprodukt und ausgesuchte Kristalle beim ersten Aufheizen verschieden: Das amorphe Rohprodukt zeigt bei 450 K ( $\approx 180^\circ\text{C}$ ) einen breiten exothermen Effekt und schmilzt bei 538 K (unscharf). Die Kristalle schmelzen ohne diesen Effekt bei 543 K (scharf). Beim zweiten (und folgenden) Aufheizen zeigen beide Proben die exotherme Umwandlung vor Erreichen des Schmelzpunktes. Röntgenaufnahmen in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen, daß beim Abkühlen der geschmolzenen Probe stets röntgenamorphe Phasen entstehen, die dann beim Aufheizen auf 450 K kristallisieren (exothermer Effekt). Die kristalline Phase ist stets identisch mit der durch Sublimation gewonnenen. Es gibt keine Anzeichen für die Bildung einer zweiten (z. B. monomeren) Modifikation. Die thermogravimetrische Analyse im Hochvakuum ( $p < 10^{-4}$  Pa) zeigt das Einsetzen der Sublimation bereits bei 295 K und bei 430 K eine sprunghafte Zunahme dieses Vorgangs. Im Massenspektrum treten, wie bereits beschrieben<sup>[6]</sup>, nur der Molekülpeak ( $m/z$  244) und die Peaks der Bruchstücke auf.

In der Kristallstruktur (Abb. 1) liegen eindimensionale unendliche Polymere  $[\text{Si}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-O})_{4/2}]_n$  mit tetraedrischer  $\text{SiO}_4$ -Koordination vor. Dabei sind die zweizähligen *o*-Phenylendioxygruppen als Brückenliganden stets an jeweils zwei Si-Atome gebunden. Entlang der polymeren Stränge sind 1,3,6,8-Tetraoxa-2,7-disila-cyclodeca-4,9-diene (*trans,trans*-Konformation) 2,7-spiro-verknüpft. Der Diederwinkel am

[\*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. W. Höhle,  
Dr. U. Dettlaff-Weglikowska, Dr. L. Walz  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[\*\*] Wir danken Herrn Ing. grad. C. Mensing für die massenspektrometrischen Untersuchungen, Frau S. Lacher für die Sublimation und Herrn Ing. grad. J. Curda (alle Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) für temperaturabhängige Pulverdiffraktometermessungen.