

Schema 2. Nitrosyl- und Phosphaalkenyl-Hydrochlorierung. L = PPh₃.

talle angeführten Argumente zur Erklärung ihrer Strukturen^[1,1] auch bei Phosphaalkenylkomplexen zu gebrauchen.

Experimentelles

3: Man versetzt eine Lösung von [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] (1.00 g, 1.05 mmol) in 50 mL Dichlormethan mit 0.43 mL (ca. 2.4 Moläquivalente) 1, röhrt 1 h und entfernt die flüchtigen Bestandteile. Nach dem Umkristallisieren des Rückstandes aus CH₂Cl₂/Et₂O erhält man 0.76 g 3 (92%). Elementaranalyse: gef. C 62.5, H 6.2%; ber. für C₄₂H₄₀ClOP₃Ru: C 63.8, H 5.1%. Anmerkung: Die Hydrometallierung von Adamantylphosphaalkin verläuft unter analogen Bedingungen; das Reaktionsprodukt konnte aber wegen seiner leichten Löslichkeit nur zu etwa 90% rein erhalten werden.

4a: In eine Lösung von 3 (0.15 g, 0.19 mmol) in 4 mL Dichlormethan leitet man 2 min lang Kohlenmonoxid ein. Nach der Zugabe von 20 mL Diethylether kühlst man 12 h auf –10 °C und erhält 0.13 g 4a (84%). Wegen der raschen Decarbonylierung des Feststoffs konnte keine Elementaranalyse erhalten werden.

4b: Man versetzt eine Lösung von 3 (0.15 g, 0.19 mmol) in 5 mL Dichlormethan mit 2,6-Me₂C₆H₃NC (0.03 g, 0.23 mmol), röhrt 5 min und entfernt die flüchtigen Bestandteile. Man kristallisiert den Rückstand aus CH₂Cl₂/Et₂O und erhält 0.12 g 4b (69%). Elementaranalyse: gef. C 65.0, H 5.7; N 1.5%; ber. für C₅₁H₄₉ClONP₃Ru · 0.5CH₂Cl₂: C 65.3, H 5.3, N 1.5%.

Eingegangen am 11. Oktober 1995 [Z 8462]

Stichworte: Mehrfachbindungen · Metallierungen · Phosphaalkine · Phosphorverbindungen · Rutheniumverbindungen

- [1] Neuere Übersicht über die Metallorganische Chemie der Phosphaalkine: J. F. Nixon, *Chem. Ind.* 1993, 11, 404.
- [2] Zu neueren Arbeiten zum Koordinationsverhalten von Phosphaalkinen siehe beispielsweise: S. I. Al-Resayes, C. Jones, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* 1994, 468, 107; J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, B. Krebs, M. Lage, *Chem. Ber.* 1993, 126, 63; P. Binger, T. Wetling, R. Schneider, F. Zurmühlen, U. Bergstrasser, J. Hoffmann, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* 1991, 103, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 207.
- [3] Beispiele zur metallinduzierten Phosphaalkin-Oligomerisierung: P. Binger, J. Haas, P. Betz, C. Krüger, *Chem. Ber.* 1995, 128, 737; G. Brauers, M. Green, C. Jones, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 1125; D. Bohm, F. Knoch, S. Kummer, U. Schmidt, U. Zenneck, *Angew. Chem.* 1995, 107, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 198; R. M. Matos, J. F. Nixon, J. Okuda, *Inorg. Chim. Acta* 1994, 222, 13; P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *Angew. Chem.* 1994, 106, 478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 463; F. G. N. Cloke, K. R. Flower, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 489; P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, M. Green, *J. Organomet. Chem.* 1994, 466, 153; R. Milczarek, W. Russeler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 1987, 99, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 908; A. R. Barron, A. H. Cowley, *ibid.* 1987, 99, 956 bzw. 1987, 26, 907.
- [4] A. F. Hill, J. A. K. Howard, T. P. Spaniol, F. G. A. Stone, J. Szameitat, *Angew. Chem.* 1989, 101, 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 210.
- [5] K. H. Dötz, A. Tirilomis, K. Harms, *Tetrahedron* 1993, 49, 5577.
- [6] P. Binger, J. Haas, A. T. Herrmann, F. Langhäuser, C. Krüger, *Angew. Chem.* 1991, 103, 316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 310.
- [7] Neuere Übersicht zur Alkin-Hydroruthenierung: A. F. Hill in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 7 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, 1991.
- [8] a) D. Gudat, E. Niecke, W. Malisch, U. Hofmocckel, S. Quashie, A. H. Cowley, A. M. Arif, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1687; S. J. Goede, H. P. van Schaik, F. Bickelhaupt, H. Kooijman, A. L. Spek,

Organometallics 1992, 11, 3844; L. Weber, T. Matzke, R. Boese, *Chem. Ber.* 1990, 123, 739; L. Weber, K. Reizig, R. Boese, M. Polk, *Organometallics* 1986, 5, 1098; L. Weber, K. Reizig, G. Meine, *Z. Naturforsch. B* 1985, 40, 1698; L. Weber, K. Reizig, R. Boese, M. Polk, *Angew. Chem.* 1985, 97, 583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 604; b) D. S. Bohle, G. R. Clark, C. E. F. Rikard, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* 1988, 353, 355.

[9] P. B. Hitchcock, Lemos-Manida-Meidine, J. F. Nixon, A. J. L. Pombeiro, *J. Organomet. Chem.* 1991, 402, C23.

[10] R. D. Wilson, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 1979, 18, 336; K. Laing, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1968, 1556.

[11] R. Hoffmann, M. M. L. Chen, M. Elian, A. Rossi, D. M. P. Mingos, *Inorg. Chem.* 1974, 13, 2666.

Sibyllimycin, 5,6,7,8-Tetrahydro-3-methyl-8-oxo-4-azaindolizidin, ein neuartiger Metabolit aus *Thermoactinomyces* sp.**

Doris Hafenbradl, Martin Keller*, Karl O. Stetter, Peter Hammann*, Frank Hoyer und Herbert Kogler

Seit einigen Jahren ist bekannt, daß heiße, vulkanische Quellen thermophile und hyperthermophile Organismen enthalten^[1]. Diese Organismen werden in der Biotechnologie intensiv erforscht, z.B. als Lieferanten hitzestabiler Enzyme. Im Gegensatz dazu ist wenig untersucht, ob thermophile und hyperthermophile Organismen wegen ihrer Andersartigkeit zur Produktion neuartiger Natur- und Wirkstoffe befähigt sind. Daher versuchten wir, gezielt potentielle Sekundärstoffproduzenten wie Organismen aus der Familie der *Bacillaceae* aus heißen Quellen anzureichern. Erstmals konnten dabei mehrere thermophile Actinomyceten aus Hydrothermalssystemen, z.B. aus einer 60 °C heißen Quelle des Tanganyika-Sees in Cape Banza (Afrika), isoliert werden. Zuvor waren Thermoactinomyceten nur aus selbsterhitzten Biotopen wie Heu, Kompost oder Erde isoliert worden^[2]. Die Thermoactinomyceten gehören zur Familie der *Bacillaceae* und wurden früher wegen ihrer morphologischen Ähnlichkeit zu den *Actinomycetales* gestellt^[3]. Innerhalb der Gattung *Thermoactinomyces* sind bisher sechs Arten beschrieben^[2]. Dabei sind lediglich aus *Thermoactinomyces vulgaris* zwei Naturstoffe, 5-Desoxyguanosin^[4] und Thermorubin^[5], bekannt.

Um zu überprüfen, ob die Neutisolale zur Produktion neuartiger Naturstoffe befähigt sind, wurden sie in einem chemischen Screening^[6] untersucht und miteinander verglichen. Besonders auffällig war dabei das Isolat CB 21 aus einer heißen Quelle des Tanganyika-Sees. Für eine nähere Charakterisierung der Inhaltsstoffe wurde dieses Isolat in einem 50-L-Fermenter bei 60 °C kultiviert und über fünf Tage fraktioniert geerntet. Nach der Abtrennung des Mycels wurde das Kulturfiltrat mittels XAD 16 aufkonzentriert. Aus dem vielseitigen Substanzmuster fiel uns besonders eine mit Anisaldehyd gelb anfärrende Sub-

[*] Dr. M. Keller, Dipl.-Biol. D. Hafenbradl, Prof. K. O. Stetter
Lehrstuhl für Mikrobiologie der Universität
Universitätsstraße 31, D-93053 Regensburg
Telefax: Int. + 941/943-2403
E-mail: Martin.Keller@biologie.uni-regensburg.de

Priv.-Doz. Dr. P. Hammann, Dr. H. Kogler
Allgemeine Pharma Forschung
D-65126 Höchst AG
Dipl.-Ing. F. Hoyer
Tierärztliche Hochschule Hannover
Chemisches Institut
Bischofsholer Damm 15, D-30173 Hannover

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert (K.O.S.).

stanz auf, die ab dem dritten Fermentationstag auftrat (Laufmittel $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 30/1, $R_f = 0.5$, HPTLC-Platten der Fa. Merck). Zu ihrer Isolierung wurde der aufkonzentrierte Kulturüberstand aus einer 50-L-Fermentation durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, CHCl_3) vorgereinigt. Abschließende Chromatographie an Sephadex LH 20 mit Aceton ergab 4 mg eines farblosen Pulvers.

Aus der Elementaranalyse ($\text{C} 64.9$, $\text{H} 6.7$, $\text{N} 18.5\%$) und einem Massenspektrum ($m/z [(M + H)^+] = 151.08$) konnte die Summenformel zu $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ eindeutig bestimmt werden. Die spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 1) wurden systematisch unter schrittweisem Ausschluß denkbare Strukturen interpretiert^[7-9]. Für die Struktur **1** sprachen insbesondere die zugeordneten ^1H - ^{13}C -Weitbereichskopplungen (Abb. 1), jedoch

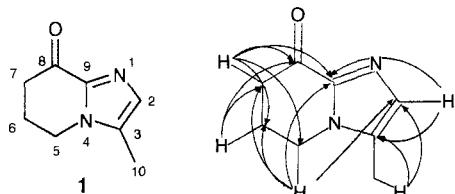


Abb. 1. Strukturformel von und ^1H - ^{13}C -Weitbereichskopplungen in Sibyllimycin **1**.

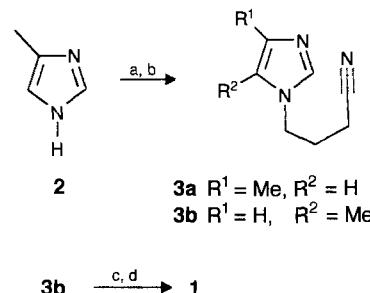
war bei Anwendung statistisch gesicherter Kriterien keine eindeutige Ableitung der Struktur aus den spektroskopischen Daten möglich^[9]. Der Strukturvorschlag **1** wurde daher durch Synthese untermauert (Schema 1).

4-Methylimidazol **2** wurde mit Acetanhydrid 1.5 h bei 100 °C umgesetzt^[10-12]. Anschließend wurde mit 4-Brombuttersäure-nitril alkyliert. Die beiden *N*-Alkylverbindungen **3a** und **3b** wurden an Kieselgel mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 25/1 getrennt. Ausgehend von **3b** wurde durch Deprotonierung mit zwei Äquivalenten BuLi der Ringschluß initiiert. Die Hydrolyse des Imins mit 4 M HCl ergab Sibyllimycin **1**. Die synthetisierte Verbindung **1** ist mit der aus dem Kulturüberstand isolierten Verbindung in allen physikalischen Eigenschaften identisch ($\Delta\delta(^{13}\text{C}) < 0.5$ ppm). Nachdem die Ringstruktur durch Synthese belegt war, ließ sich auch die Stellung der Methylgruppe durch NOE-Experimente eindeutig festlegen (Tabelle 1).

Zu Sibyllimycin **1** sind bisher keine Strukturanaloga aus der Natur bekannt. Seine pharmakologische Wirkung wird zur Zeit in einem breiten biologischen Screening untersucht. Die im chemischen Screening auffälligen Rohextrakte der thermophilen

Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten von Sibyllimycin **1** in MeOD .

1 ($c = 4 \text{ mg mL}^{-1}$)		synthetisches 1 ($c = 15 \text{ mg mL}^{-1}$)		$^1\text{J}_{\text{C},\text{H}}/\text{Hz}$		$^3\text{J}_{\text{C},\text{H}}/\text{Hz}$ (Partner)	
^{13}C -NMR:							
C-8	187.33	187.33		—	6.0 (7-H)	6.5 (6-H)	
C-9	143.13	143.66		—	10.1 (2-H)	2.2 (5-H ₂)	1.0 (7-H ₂)
C-2	130.38	130.86		189.6 (2-H)	4.1 (10-H ₃)	0.9 (5-H ₂)	
C-3	133.34	133.89		—	6.9 (10-H ₃)	14.8 (2-H)	
C-5	43.66	44.18		143.1 (5-H ₂)	3.2 (6-H ₂)	5.3 (7-H ₂)	
C-7	37.51	38.03		129.9 (7-H ₂)	3.8 (6-H ₂)	5.2 (5-H ₂)	
C-6	24.03	24.55		131.6 (6-H ₂)	3.8 (5-H ₂)	3.9 (7-H ₂)	
C-10	9.18	9.68		129.0 (10-H ₃)			
^1H -NMR:			Multiplizität	$^2\text{J}_{\text{H},\text{H}}/\text{Hz}$ in CDCl_3 (Partner)		NOE/% (Partner)	
2-H	7.037	7.04	sext	0.8 (5-H ₂)	0.8 (10-H ₃)	4 (10-H ₃)	
5-H ₂	4.142	4.14	t	5.8 (6-H ₂)	0.4 (10-H ₃)	1 (7-H ₂)	3 (10-H ₃)
7-H ₂	2.689	2.692	dd	5.9 (6-H)	6.5 (6-H')	1 (5-H ₂)	
6-H ₂	2.349	2.344	ddt	5.8 (5-H ₂)	5.9 (7-H)	6.5 (7-H')	
10-H ₃	2.300	2.304	dt	0.8 (2-H)	0.4 (5-H ₂)	4 (2-H)	3 (5-H ₂)



Schema 1. Synthese von 5,6,7,8-Tetrahydro-3-methyl-8-oxo-4-azaindolizidin **1**. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: a) 1.0 Äquiv. **2**, 1.1 Äquiv. Ac_2O , PhH , 100°C , 1.5 h. b) 1.2 Äquiv. $\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$, 160°C , 16 h; dann H_2O , Raumtemperatur (RT), 1 h; **3a**: 4%; **3b**: 52%. c) 2.0 Äquiv. $n\text{BuLi}$, $n\text{-Hexan}$, THF , -50°C , dann RT, 18 h. d) 4 M HCl; **1**: 92%. Für wichtige physikalische Daten von **1** und **3** siehe Tabelle 2.

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **1**, **3a** und **3b** [a].

1: farblose Kristalle; Schmp. $122-123^\circ\text{C}$ (Toluol); $R_f = 0.20$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 20/1); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1679 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$); UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} (\text{CHCl}_3) = 297$ (24481), 240 nm (9379); C,H,N-Analyse ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (150.18): C 64.98, H 6.71, N 18.65; gef.: C 64.85, H 6.70, N 18.52 [b]

3a: farbloses Öl; $R_f = 0.16$ (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 20/1); IR (Film): $\tilde{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$ (CN); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.09$ (dd, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 2H; 2'-H), 2.21 (d, $J = 1 \text{ Hz}$, 3H; CH_3), 2.31 (dd, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 2H; 3'-H), 4.04 (dd, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 2H; 1'-H), 6.65 (d, $J = 1 \text{ Hz}$, 1H; 5-H), 7.38 (br.s, 1H; 2-H); ^{13}C -NMR: $\delta = 13.29$ (CH_3), 13.95 (C-3'), 26.37 (C-2'), 44.49 (C-1'), 114.77 (C-5), 118.16 (CN), 135.96 (C-2), 138.68 (C-4)

3b: farbloses Öl; $R_f = 0.13$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 20/1); IR (Film): $\tilde{\nu} = 2246 \text{ cm}^{-1}$ (CN); ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.09$ (dd, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 2H; 2'-H), 2.22 (d, $J = 1 \text{ Hz}$, 3H; CH_3), 2.36 (dd, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 2H; 3'-H), 4.02 (dd, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 2H; 1'-H), 6.76 (d, $J = 1 \text{ Hz}$, 1H; 4-H), 7.43 (br.s, 1H; 2-H); ^{13}C -NMR: $\delta = 8.81$ (CH_3), 13.95 (C-3'), 26.02 (C-2'), 42.34 (C-1'), 118.16 (CN), 126.69 (C-5), 126.91 (C-4), 136.39 (C-2)

[a] Die ^1H -NMR-Spektren wurden bei 300, die ^{13}C -NMR-Spektren bei 300 MHz aufgenommen. [b] Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **1** stehen in Tabelle 1.

Neuisolate geben vielversprechende Hinweise auf weitere neuartige Substanzen. Das Screening von Organismen aus extremen, bisher nicht näher untersuchten Biotopen scheint daher ein erfolgversprechender Ansatz zu sein, um neue chemische Strukturen zu finden.

Eingegangen am 30. Juni, veränderte Fassung am 15. Dezember 1995 [Z 8151]

Stichworte: Heterocyclen · Naturstoffe · Sibyllimycin · Thermophile Bakterien

- [1] K. O. Stetter in *Frontiers of Life* (Hrsg.: J. Tran Than Van, K. Tran Than Van, J. C. Mounolou, J. Schneider, C. McKay), Editions Frontières, Gif-sur-Yvette, Frankreich, 1992, S. 195–219.
- [2] J. Lacey in *Bergey's Manual of Systematics* (Hrsg.: S. M. E. Williams, S. T. Holt), Williams & Wilkins, Baltimore, USA, 1981, S. 2573–2585.
- [3] E. Stackebrandt, C. R. Woese, *Curr. Microbiol.* 1981, 5, 197–202.
- [4] B. G. Isaac, S. W. Ayer, L. J. Letendre, R. J. Stonard, *J. Antibiot.* 1991, 44, 729–732.
- [5] F. Aragozzini, R. Craveri, E. Maconi, G. S. Ricci, C. Scolastico, *J. Chem. Soc.* 1988, 17, 1865–1867.
- [6] S. Grabley, J. Wink, A. Zeeck in *Jahrbuch Biotechnologie* (Hrsg.: P. Präve), Hanser, München, 1990, S. 379–390.
- [7] L. M. Masinter, N. S. Sridharan, J. Lederberg, D. H. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 7702–7723.
- [8] I. P. Bangov, S. Simova, D. Cabrol-Bas, I. Laude, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1994, 34, 546–557.
- [9] Auf Wunsch eines Gutachters, der die Struktur aus den spektroskopischen Daten für offensichtlich zugänglich hält, wird die von uns durchgeführte Deduktion des Strukturvorschlags als ein neuer methodischer Ansatz zur Strukturaufklärung getrennt veröffentlicht werden.
- [10] C. Kashima, Y. Harada, A. Hosomi, *Heterocycles* 1993, 35, 433–440.
- [11] U. Gebert, B. von Kerékjárto, *Liebigs Ann. Chem.* 1974, 644–654.
- [12] a) F. Wingler, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. VII/2a, 1973, S. 618; b) U. Schöllkopf, *ibid.*, Bd. XIII/1, 1970, S. 188.

Neue Cobaltkatalysatoren für Hydroformylierungen im Zweiphasensystem**

Uwe Ritter, Norbert Winkhofer, Hans-Georg Schmidt und Herbert W. Roesky*

Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren und der SHOP-Prozeß (SHOP = *Shell Higher Olefin Process*) der Firma Shell sind Beispiele für großtechnische Katalyseprozesse in Zweiphasensystemen^[1–3]. Die Aktualität dieser Thematik wird auch dadurch dokumentiert, daß kürzlich zwei Publikationen, und zwar von Horváth et al.^[4] und Cornils^[5], erschienen sind, die neue Wege für die Zweiphasenkatalyse aufzeigen.

Die besonderen Vorteile liegen in der leichten Abtrennbarkeit der Katalysatorphase und in der hohen Produktselektivität, die durch die quasi homogene Reaktionsführung erzielt wird. Der somit reduzierte Primärenergieaufwand bei gleichzeitiger Verringerung unerwünschter Nebenprodukte läßt einen wachsenden Bedarf an Zweiphasenkatalysatoren in den nächsten Jahren erwarten. Wasserlösliche Übergangsmetallverbindungen werden dadurch synthetisiert, daß wasserlösliche Phosphane als Donorliganden bei der Synthese des Metallkomplexes verwendet werden. Als wasserlösliche Einheit wird am Phosphanliganden in der Regel ein Sulfonsäurerest eingeführt; die Anwendung von Carboxylat-, Ammonium-, Phosphonium-, Hydroxy- sowie Polyethergruppen ist aber auch beschrieben worden^[3]. Unser Ansatz zielte auf die Synthese von Verbindungen mit stabiler σ -Bindung ab, die für die Zweiphasenkatalyse geeignet sind.

Wir berichten nun über die Synthese eines phosphanfreien methylidinverbrückten Cobaltcarbonylclusters und dessen Verwendung als Hydroformylierungskatalysator in einem Zweiphasensystem. Basisverbindung ist das erstmals von Seyerth et al. anhand spektroskopischer Daten beschriebene [Tris(tri-

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. U. Ritter, Dr. N. Winkhofer, H.-G. Schmidt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/393373

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem BMBF, der Volkswagenstiftung und der Hoechst AG unterstützt.

carbonylcobaltio)methylidin]silantriole **2**^[6]. Es gelang uns, diese Verbindung zu kristallisieren^[7]. Die bisher bekannten und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Silantriole weisen sowohl über Schichten verbrückte^[8, 9] als auch käfigartig über Wasserstoffbrückenbindungen verbundene Raumnetzstrukturen auf^[10, 11]. **2** bildet ebenso wie $(\text{SiMe}_3)_3\text{SiSi}(\text{OH})_3$ und $(\text{SiMe}_3)_3\text{CSi}(\text{OH})_3$ einen Käfig. Im Unterschied zu den vorgenannten hexameren Strukturen sind in **2** (Abb. 1) acht monomere Einheiten zu einer ovalen Raumnetzstruktur zusammengesetzt (Abb. 2).

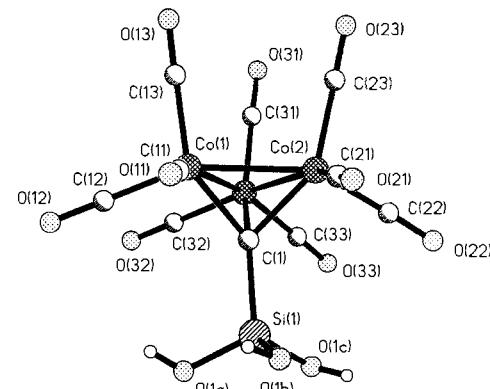


Abb. 1. Die monomere Grundeinheit von **2** im Kristall. Bindungslängen und -winkel siehe Text.

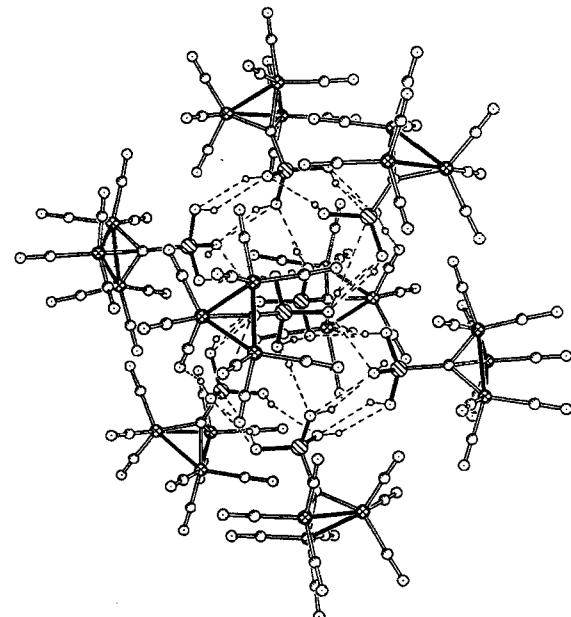


Abb. 2. Im Kristall sind acht Moleküle von **2** über Wasserstoffbrückenbindungen zu einer käfigartigen Raumnetzstruktur verbunden.

Die Si-O-Bindungslängen (161.0(5)–164.8(7) pm) und die O-Si-O-Winkel (105.9(3)–111.7(3) $^\circ$) sind im Einklang mit Werten anderer Silantriole^[8–10]. Die Co-Co-Bindungslängen in den Clusterfragmenten liegen zwischen 245.46(14) und 247.58(12) pm. Der gemittelte Abstand der Co-Atome zu den apicalen C-Atomen beträgt 190.9 pm. Dieser Wert ist denen in anderen Tris(tricarbonylcobaltio)methylidinverbindungen ähnlich^[15].

Die acht Cobaltcarbonylfragmente bilden die Oberfläche der käfigartigen Struktur und schirmen die kondensationslabilen