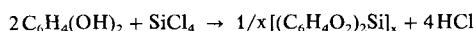


Struktur und Reaktivität des Orthokohlensäure- und Orthokieselsäureesters des Brenzcatechins

Von Heinrich Meyer und Günter Nagorsen^[*]

Die Beobachtung, daß glasiges Bis(*o*-phenylenoxy)silan (1) und andere ringgespannte Orthokieselsäureester imstande sind, selbst im festen Zustand zu polymerisieren^[1], veranlaßte uns, die Struktur von (1) sowie des entsprechenden Derivats der Orthokohlensäure, 2,2'-Spirobi-1,3-benzodioxol (2), zu untersuchen.

Monomeres (1) glaubte Zuckerman^[2] hergestellt zu haben; bei dem von ihm beschriebenen Produkt dürfte es sich jedoch um ein Gemisch von Oligomeren handeln. Polymeres (1) wird leicht nach



erhalten. Vollständige Depolymerisation erfolgt beim Übergang in die Gasphase, im Massenspektrum fanden wir oberhalb des Molekülpeaks $m/e = 244$ keine Signale.

Über die Gasphase gelang es uns, Einkristalle von monomerem (1) zu züchten, die sehr feuchtigkeitsempfindlich sind und einen scharfen Schmelzpunkt bei 116 °C zeigen. Monomeres, jedoch röntgenamorphes (1) erhielten wir in Anlehnung an das Verfahren von Allcock et al.^[3].

Zum Vergleich stellten wir den Orthokohlensäureester (2) nach Literaturangaben^[4] her. Die röntgenographische Untersuchung an Einkristallen ergab überraschend, daß (1) und (2) nicht isotop kristallisieren.

Bei der Strukturanalyse (automatisches Vierkreisdiffraktometer, Fa. Siemens) von (2) konnten durch direkte Methoden der Vorzeichenbestimmung 220 von 872 gemessenen, symmetrieeunabhängigen Reflexen phasiert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthese ermittelt. Mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome wurde die Struktur bis zum R_w -Wert = 4.8% verfeinert^[5a].

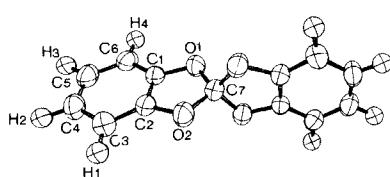


Abb. 1. Struktur des Orthokohlensäureesters (2). Kristallographische Daten: orthorhombisch, Raumgruppe $Pccn$; $a = 5.342$, $b = 11.496$, $c = 16.962$ Å; $\rho_{\text{exp}} = 1.48$, $\rho_{\text{theor}} = 1.46$ g/cm³; $Z = 4$; $V = 1041.57$ Å³.

Abstände [Å] und Winkel [°]									
C1	C2	1.366	C6	C1	1.355	O1	C1	C2	108.7
C1	C6	1.355	C6	H4	1.093	O2	C2	C1	108.8
C1	O1	1.370	C7	O1	1.396	O1	C1	C6	128.4
C2	C3	1.359	C7	O2	1.380	O2	C2	C3	128.9
C2	O2	1.378	O1	O2	2.250	C1	C2	C3	122.3
C3	C4	1.385	O1	O1'	2.285	C2	C1	C6	122.9
C3	H1	1.120	O1	C7	O2	108.3	C1	C6	116.1
C4	C5	1.379	O1	C7	O1'	109.8	C2	C3	115.5
C4	H2	1.012	O2	C7	O2'	111.7	C3	C4	122.1
C5	C6	1.381	C7	O1	C1	107.0	C4	C5	121.1
C5	H3	1.060	C7	O2	C2	107.0	C5	C6	121.1

Wie Abbildung 1 zeigt, entsprechen in (2) die Bindungsverhältnisse am Spirokohlenstoffatom C7 einem nur wenig verzerrten Tetraeder, die Ringspannung der Dioxolringe wird offenbar vom gesamten Molekül aufgenommen, haupt-

sächlich beeinflußt erscheinen die Valenzwinkel an den Sauerstoffatomen sowie an C1 und C2.

Die Schwierigkeit, die Züchtung der klaren und farblosen Einkristalle des Orthokieselsäureesters (1) zu reproduzieren, und die Empfindlichkeit der Kristalle vereiteln es bisher, die Intensitäten einer größeren Zahl von Reflexen mit befriedigender Genauigkeit zu bestimmen. Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen führten zur Raumgruppe $P2_1/c$ (monoklin) mit den Zelldaten $a = 10.56$, $b = 5.60$, $c = 10.96$ Å, $\beta = 122^\circ$, $V = 550$ Å³. Die Dichte der Substanz konnte nicht ermittelt werden, doch folgt aus dem Vergleich der Volumina der Elementarzellen von (1) und (2), daß $Z = 2$ sein muß, da beide Moleküle annähernd den gleichen Raum beanspruchen sollten. Wenn nur zwei Siliciumatome in der Elementarzelle enthalten sind, müssen sie sich auf einer speziellen zentrosymmetrischen Punktlage befinden. Dies aber bedeutet, daß (1) zumindest im festen Zustand streng eben sein muß. Der Nachweis der zentrosymmetrischen Punktlage beruht auf wenigen nicht beobachteten Reflexen ($0k0 \neq 2n$) zur Raumgruppenbestimmung. Die verschiedenen Raumgruppen von (1) und (2) halten wir für ein weiteres Indiz für die planare Struktur der Siliciumverbindung – es ist unwahrscheinlich, daß der Ersatz des praktisch vollkommen abgeschirmten, zentralen Spiroatoms C7 durch Si allein die Veränderung des Kristallgitters verursacht.

Diese Schlußfolgerungen werden durch Extended-Hückel-Rechnungen^[5b] bestätigt, die für (1) eine nur sehr geringe Begünstigung der tetraedrischen Verbindung (6.4 kcal/mol bei Verwendung von Standardbindungsängen) gegenüber der planaren ergeben (vgl. Abb. 2). Bei Berücksichtigung von Si-3d-Orbitalen und experimentell bestimmter Bindungsängen des Anions $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{Si}]^{2-}$ (der mittlere Si–O-Abstand beträgt hier 1.770 Å^[6]) resultieren keine wesentlichen Unterschiede in den Energiedifferenzen.

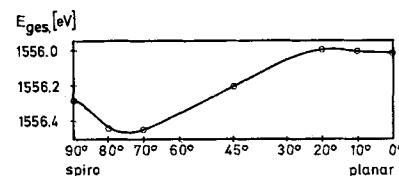


Abb. 2. Verlauf der Gesamtenergie für den Übergang „spiro-planar“ von Bis(*o*-phenylenoxy)silan (1).

Im Gegensatz dazu liefert die Rechnung einen erheblichen Energieunterschied (104.5 kcal/mol) zwischen spirocyclischem und planarem Orthokohlensäureester (2).

Auffallend ist die Ähnlichkeit im Energieeigenwertschema für die tetraedrische Kohlenstoff- und Siliciumverbindung, der HOMO-LUMO-Abstand ist bei ersterer nur um etwa 6 kcal/mol größer. Damit ergeben sich keine Hinweise auf die große Reaktivität der Siliciumverbindung, die nicht nur mit Donoren leicht Addukte höherer Koordinationszahl bildet^[1b, 7], sondern auch mit sich selbst reagiert. Dies wird erst verständlich, wenn man die Grenzorbitale des planaren (1) betrachtet (vgl. Abb. 3): Bei einem um etwa 1.7 kcal/mol weniger geringeren HOMO-LUMO-Abstand erhält man $\Psi(43)$ mit deutlichem $\text{Si}(p_z)$ -Anteil. Zusätzlich kommt durch energetische Absenkung $\Psi(47)$ als weiteres Orbital mit großem Eigenwertkoeffizienten für $\text{Si}(p_z)$ hinzu. Berücksichtigt man 3d-Orbitale, so resultiert ein weiteres, $\Psi(47)$ sehr ähnliches, jedoch etwas höher liegendes Orbital mit sehr hohem $\text{Si}(d_{z^2})$ -Anteil.

Bei ausreichender Wechselwirkung mit Donororbitalen erscheint es durchaus möglich, die planare Anordnung zu stabilisieren. Wir nehmen an, daß dies im Kristallgitter erfolgt,

[*] Dr. H. Meyer, Dr. G. Nagorsen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

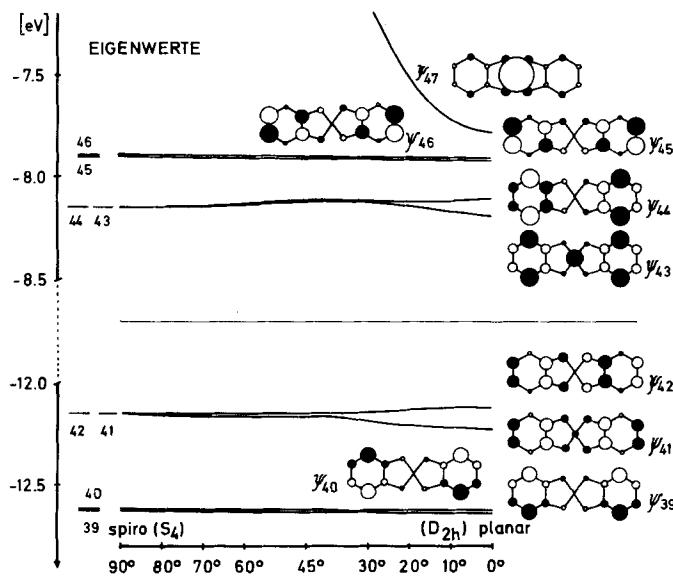


Abb. 3. Ausschnitt aus dem Korrelationsdiagramm für den Übergang „spiro-planaar“ von Bis(o-phenylenedioxy)silan (1).

die resultierende Koordination kann somit auch als pseudo-
oktaedrisch angesehen werden. Jedes Molekül im Kristall
fungiert zugleich als Donor und Acceptor.

Am Verlauf der Gesamtenergie (Abb. 2) fällt auf, daß die spirocyclische Verbindung ($\alpha = 90^\circ$) sich nicht im Energie-
minimum befindet, das beim Winkel der Ringebenen
 $\alpha \approx 75^\circ$ liegt. Der Übergang „spiro-planar“ von (1) ist nach
den Regeln der Erhaltung der Orbitalsymmetrie „thermisch
erlaubt“. Für die leichte Einebnung der tetraedrischen Bin-
dungen am Silicium ist das π -System der Benzolringe wichti-
g: Rechnungen für Bis(vinylenedioxy)silan begünstigen die tetraedrische Form um etwa den doppelten Betrag (13.1
kcal); auch ist hier die HOMO-LUMO-Lücke für den tetra-
edrischen Fall um 4.8 kcal größer.

Es ist noch offen, ob die leichte Einebnung und die damit
verbundene Erzeugung tiefliegender Acceptororbitale sich
als ein Prinzip breiterer Anwendbarkeit erweist. Trifft das
zu, müßten gängige Vorstellungen des Ablaufs von Substi-
tutionsreaktionen am Silicium neu diskutiert werden. Wesent-
lich erscheint uns, daß unsere Deutung der Reaktivität von
(1) ohne Einbeziehung von Si-3d-Orbitalen möglich ist.

Für den Orthokohlensäureester (2) zeigt die Rechnung
eindeutig, daß der geringe C7—O-Abstand einer Einebnung
im Wege steht; die Annäherung der vier Sauerstoffatome bei
der planarquadratischen Anordnung ist energetisch außerordentlich ungünstig (zum Problem planarer Kohlenstoffver-
bindungen vgl. [8]).

Lösungen von monomerem (1) sind nicht stabil, es tritt
Oligomerisation oder Polymerisation ein. Das gilt besonders
für unpolare Lösungsmittel, die die Assoziation der polaren
Moleküle begünstigen. Lösungsmittel mit guten Donoreigen-
schaften bilden häufig Addukte. Dipolare oder ambidente
Lösungsmittel sollten mit (1) Assoziate bilden und die Oligo-
merisation erschweren. Tatsächlich läßt sich in Nitromethan
diese Reaktion soweit unterdrücken, daß Lösungen bei
 -15°C etwa einen Tag stabil sind, was Molekulargewichts-
bestimmungen ermöglicht ($M_{\text{gef}} = 243 \pm 3$, Mittelwert aus 5
Messungen; $M_{\text{ber}} = 244$)^[9]. Die Aufnahme von ^{13}C - und ^{29}Si -
NMR-Spektren ist wegen geringer Löslichkeit und der bei
längeren Meßzeiten auch bei tiefer Temperatur einsetzenden
Oligomerisation schwierig.

Eingegangen am 27. November 1975,
ergänzt am 28. Dezember 1978 [Z 251 a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

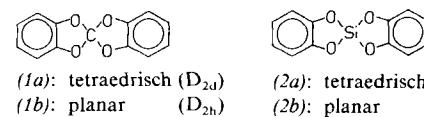
(1): 181-88-4 / (2): 181-82-8.

- [1] a) M. G. Woronkov, J. Romadam, I. B. Mascheika, Z. Chem. 8, 252 (1968);
M. G. Voronkov, V. P. Davydova, B. N. Dolgov, Bull. Acad. Sci. USSR 1958, 677; b) H. Meyer, Dissertation, Universität München 1971.
- [2] J. J. Zuckerman, J. Chem. Soc. 1962, 873.
- [3] H. R. Allcock, T. A. Nugent, L. A. Smeltz, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. 2, 97 (1972).
- [4] H. Cross, A. Rieche, E. Höft, Chem. Ber. 94, 544 (1961).
- [5] a) Programm XTAN, G. M. Sheldrick, Cambridge; b) wir danken Dr. J. Krowne für sein EH-Programm.
- [6] J. J. Flynn, F. P. Boer, J. Am. Chem. Soc. 91, 5756 (1969).
- [7] C. M. Silcox Yoder, J. J. Zuckerman, Inorg. Chem. 6, 163 (1967).
- [8] J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. v. R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 98, 5419 (1976); T. Clark, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 137; E. U. Würthwein, P. v. R. Schleyer, Angew. Chem. 91, 588 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, No. 7 (1979).
- [9] D. W. Schacht, Diplomarbeit, Universität München 1978.

Planar tetrakoordiniertes Silicium^[**]

Von Ernst-Ulrich Würthwein und Paul von Ragué Schleyer^[†]

Meyer und Nagorsen^[1] fanden bei röntgenographischen Untersuchungen an dem Orthokohlensäureester (1) und dem Orthokieselsäureester (2), daß die Bindungsgeometrie des zentralen Kohlenstoffatoms in (1) nur wenig vom Tetraeder



abweicht, hingegen (2) im Kristall ($\text{P}2_1/c$, monoklin) *strenghaben* sei und (2b) somit als erste Verbindung mit planar tetrakoordiniertem Silicium gelten könne.

Diese Befunde kommen unserem besonderen Interesse an Strukturen mit planar tetrakoordinierten Elementen der ersten und zweiten Achterperiode^[2] gelegen, und so haben wir die Ergebnisse mit quantenmechanischen Berechnungsme-

Tabelle 1. Energiedifferenzen der Totalenergien E (ab initio) bzw. der Bildungsenthalpien ΔH_f^0 (MNDO) zwischen tetraedrischen und planaren Strukturen (kcal/mol) [a].

	STO-3G	4-31 G	STO-3G*	MNDO
CH ₄	240.0 [b, c]	168 [b]	—	140.7 [d]
SiH ₄	152.2 [c]	—	114.1 [c]	82.2 [e]
CH ₃ OH	230.8 [f]	200 [b]	—	130.1 [g]
SiH ₃ OH	108.2 [h]	—	84.3 [i]	68.5 [j]
(1)	—	—	—	116.3 [k]
(2)	—	—	—	32.9 [l]
(3)	—	—	38.9 [m]	30.7 [n]

[a] Alle Strukturen vollständig optimiert; planare Spezies wurden dabei in der Ebene festgehalten (vgl. [3]).

[b] Vgl. [2a].

[c] Vgl. [2b].

[d] $\Delta H_{\text{tetr}}^0 = -11.9$ kcal/mol; $\Delta H_{\text{pl}}^0 = 128.8$ kcal/mol.

[e] $\Delta H_{\text{tetr}}^0 = 11.5$ kcal/mol; $\Delta H_{\text{pl}}^0 = 93.7$ kcal/mol.

[f] $E_{\text{tetr}} = -113.54598$ u; $E_{\text{pl}} = -113.17811$ u.

[g] $\Delta H_{\text{tetr}}^0 = -57.4$ kcal/mol; $\Delta H_{\text{pl}}^0 = 72.7$ kcal/mol.

[h] $E_{\text{tetr}} = -361.77187$ u; $E_{\text{pl}} = -361.59937$ u.

[i] $E_{\text{tetr}} = -361.88011$ u; $E_{\text{pl}} = -361.74579$ u.

[j] $\Delta H_{\text{tetr}}^0 = -65.2$ kcal/mol; $\Delta H_{\text{pl}}^0 = 3.3$ kcal/mol.

[k] $\Delta H_{\text{tetr}}^0 = -97.2$ kcal/mol; $\Delta H_{\text{pl}}^0 = 19.1$ kcal/mol.

[l] $\Delta H_{\text{tetr}}^0 = -211.9$ kcal/mol; $\Delta H_{\text{pl}}^0 = -179.0$ kcal/mol.

[m] STO-3G*-Single-point-Berechnung mit optimierter MNDO-Geometrie: $E_{\text{tetr}} = -733.18633$ u; $E_{\text{pl}} = -733.12430$ u.

[n] $\Delta H_{\text{tetr}}^0 = -228.8$ kcal/mol; $\Delta H_{\text{pl}}^0 = -198.1$ kcal/mol.

[*] Dr. E.-U. Würthwein ['], Prof. Dr. P. von R. Schleyer

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

['] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt (Liebig-Stipendium an E.-U. W.). Dr. J. Chandrasekhar und Dr. T. Clark danken wir für Diskussionsbeiträge.