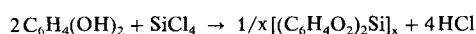


Struktur und Reaktivität des Orthokohlensäure- und Orthokieselsäureesters des Brenzcatechins

Von Heinrich Meyer und Günter Nagorsen^[*]

Die Beobachtung, daß glasiges Bis(*o*-phenylendioxy)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 monomeres (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 Alcock 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 isotyp kristallisieren.

Bei der Strukturanalyse (automatisches Vierkreisdiffraktometer, Fa. Siemens) von (2) konnten durch direkte Methoden der Vorzeichenbestimmung 220 von 872 gemessenen, symmetrieunabhängigen 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].

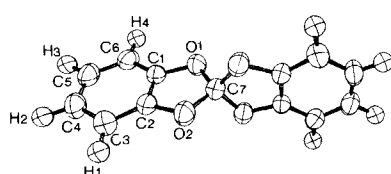


Abb. 1. Struktur des Orthokohlensäureesters (2). Kristallographische Daten: orthorhombisch, Raumgruppe Pccn; $a = 5,342$, $b = 11,496$, $c = 16,962$ Å; $\rho_{\text{exp}} = 1,48$, $\rho_{\text{calc}} = 1,46$ g/cm³; $Z = 4$; $V = 1041,57$ Å³.

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 C5	116,1
C4 C5	1,379	O1 C7 O1'	109,8	C2 C3 C4	115,5
C4 H2	1,012	O2 C7 O2'	111,7	C3 C4 C5	122,1
C5 C6	1,381	C7 O1 C1	107,0	C4 C5 C6	121,1
C5 H3	1,060	C7 O2 C2	107,0		

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 vereitelten 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 Standardbindungslängen) gegenüber der planaren ergeben (vgl. Abb. 2). Bei Berücksichtigung von Si-3d-Orbitalen und experimentell bestimmter Bindungslängen 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.

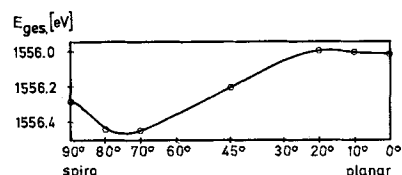


Abb. 2. Verlauf der Gesamtenergie für den Übergang „spiro-planar“ von Bis(*o*-phenylendioxy)silan (1).

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 wenig geringeren HOMO-LUMO-Abstand erhält man $\Psi(43)$ mit deutlichem Si(p_z)-Anteil. Zusätzlich kommt durch energetische Absenkung $\Psi(47)$ als weiteres Orbital mit großem Eigenwertkoeffizienten für Si(p_z) hinzu. Berücksichtigt man 3d-Orbitale, so resultiert ein weiteres, $\Psi(47)$ sehr ähnliches, jedoch etwas höher liegendes Orbital mit sehr hohem 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

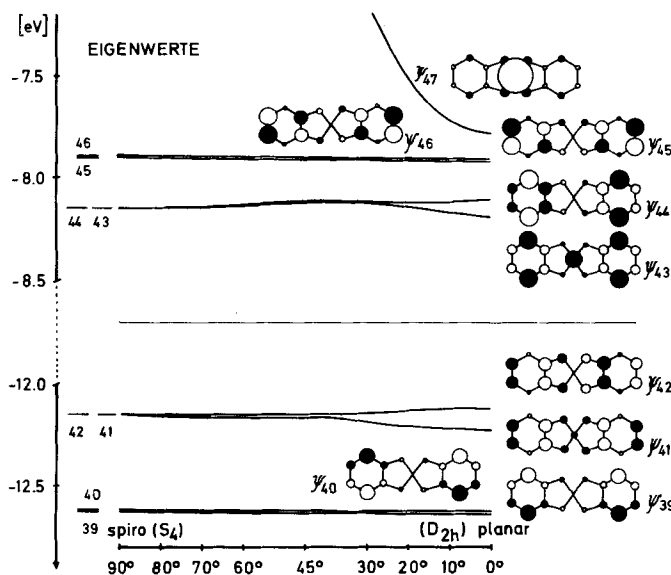


Abb. 3. Ausschnitt aus dem Korrelationsdiagramm für den Übergang „spiro-planar“ von Bis(o-phenylendioxy)silan (1).

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 Energieminimum 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 Bindungen am Silicium ist das π -System der Benzolringe wichtig: Rechnungen für Bis(vinyldioxy)silan begünstigen die tetraedrische Form um etwa den doppelten Betrag (13.1 kcal); auch ist hier die HOMO-LUMO-Lücke für den tetraedrischen 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 Substitutionsreaktionen am Silicium neu diskutiert werden. Wesentlich 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 Kohlenstoffverbindungen 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 Donoreigenschaften bilden häufig Addukte. Dipolare oder ambidente Lösungsmittel sollten mit (1) Assoziat bilden und die Oligomerisation erschweren. Tatsächlich läßt sich in Nitromethan diese Reaktion soweit unterdrücken, daß Lösungen bei -15°C etwa einen Tag stabil sind, was Molekulargewichtsbestimmungen 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 251a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

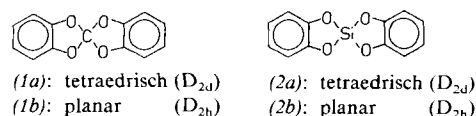
CAS-Registry-Nummern:
(1): 181-88-4 / (2): 181-82-8.

- [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. Kröner 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 ($P2_1/c$, monoklin) *streng eben* 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° (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_3OH	230.8 [f]	200 [b]	—	130.1 [g]
SiH_3OH	108.2 [h]	—	84.3 [j]	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] $\Delta H_{\text{fetr}}^\circ = -11.9$ kcal/mol; $\Delta H_{\text{pl}}^\circ = 128.8$ kcal/mol.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[*] Dr. E.-U. Würthwein [1], Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[1] 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.