

Kristall- und Molekülstruktur des dimeren 1,2-Dioxyphenylen-siliciumdichlorids

Crystal and Molecular Structure of the Dimeric 1,2-Dioxyphenylene Silicondichloride

Wolfgang Hönle, Urszula Dettlaff-Weglikowska, Leonhard Walz und
Hans Georg von Schnering

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart

Z. Naturforsch. **44b**, 1550–1554 (1989); eingegangen am 25. Juli 1989

1,2-Dioxyphenylene Silicondichloride, Crystal Structure

1,2-Dioxyphenylene silicondichloride is formed as a dimer from SiCl_4 and catechol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ as the first reaction product. The compound melts at 413 K, yielding a viscous liquid which recrystallizes very slowly presumable under the formation of the monomer. 1,2-Dioxyphenylene silicondichloride crystallizes as a dimer in the space group $\text{P}2_1/a$ (No. 14) with $a = 1308.5(8)$ pm, $b = 735.8(5)$ pm, $c = 889.6(5)$ pm, $\beta = 110.02(5)^\circ$, $Z = 4$ formula units. Silicon is tetrahedrally coordinated by two oxygen and two chlorine atoms with the mean bond lengths $\bar{d}(\text{Si}-\text{O}) = 160.7$ pm and $\bar{d}(\text{Si}-\text{Cl}) = 200.7$ pm. The bond angles at the Si atom range from 104.4 to 112.6° (endocyclic $\text{O}-\text{Si}-\text{O} = 110.3^\circ$) and the bond angles $\angle(\text{Si}-\text{O}-\text{C})$ are 131.4 and 135.9° , respectively. The results are discussed together with data of related compounds.

Einleitung

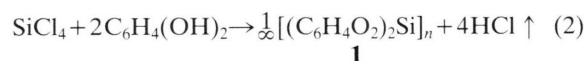
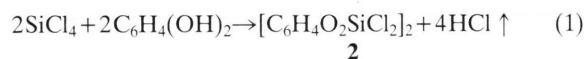
Kürzlich haben wir über die Darstellung und Strukturbestimmung von catena- μ -Bis(*o*-dioxyphenylen)silicium (**1**) berichtet [1]. Diese Verbindung entsteht aus SiCl_4 und Brenzcatechin im Verhältnis 1:2 und ist nicht, wie früher vermutet [2], eine Verbindung mit planar-quadratisch von Sauerstoff koordiniertem Silicium, sondern enthält SiO_4 -Tetraeder. In diesem Zusammenhang versuchten wir, auch auf anderem Wege als durch Sublimation [1], Einkristalle von **1** zu erhalten. Dabei kristallisierte 1,2-Dioxyphenylen-siliciumdichlorid (**2**), eine Zwischenstufe der oben genannten Reaktion, über dessen Kristallstruktur wir hier berichten.

Experimentelles

Darstellung

Einkristalle von $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{SiCl}_2$ **2** erhielten wir aus Ansätzen von 1 mol SiCl_4 und 2 mol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ in Acetonitril bei Raumtemperatur in einer Gegenstromkristallisationsanlage. Wir haben dieses Verfahren bereits erfolgreich z. B. bei der Kristallisation von $(\text{Rb en})_3\text{As}_7$ angewendet [3]. Hierzu werden die Reaktanden voneinander getrennt in CH_3CN gelöst und die Lösungen auf jeweils eine Seite eines U-Rohres gegeben, dessen Schenkel durch eine Glasfritte G3 getrennt sind. Durch Diffusion der Reaktanden ineinander kommt es im Verlauf einiger

Tage bis zu einigen Wochen zu einer langsamen Kristallisation. Beim Umsatz von SiCl_4 mit $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ tritt eine Rotfärbung der überstehenden Lösung auf, die sich an Luft entfärbt. Wir vermuten, daß bereits geringe Spuren von Verunreinigungen (O_2 ?) zu dieser Rotfärbung führen.



Pulver von **2** fällt bei der Reaktion von 2 mol SiCl_4 mit 1 mol Brenzcatechin in Acetonitril bei 273 K aus. Durch Sublimation bei 423 K in geschlossenen, evakuierten Solidexampullen entstehen im Temperaturgefälle gut ausgebildete Polyeder von **2**.

Eigenschaften

2 bildet glasklare, farblose Kristalle, die rasch an feuchter Luft hydrolysieren. Der Schmelzpunkt beträgt 413 K. Chemische Analyse: Si (13,52 at%) $13,3 \pm 0,5\%$; O (15,38 at%) Mittelwert $15 \pm 2\%$ (Analyse mit ICP 35000, ARL bzw. NOA 2000, Leybold Heraeus).

Thermisches Verhalten

Beim erstmaligen Aufheizen von **2** in geschlossenen DTA-Ampullen aus Quarz (Netzsch DTA 404 S, ~ 50 mg Einwaage, 5 K/min, $T_{\text{max}} = 570$ K) beobachtet man bei 413 K einen endothermen Effekt, der dem Schmelzen von **2** zugeordnet wird. Weder beim Abkühlen auf Raumtemperatur noch bei nachfolgenden Wiederholungen des Aufheizens tritt dieser Effekt nochmals auf. Es hat sich eine hochviskose

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Hönle.

hellgelbe Flüssigkeit gebildet, die beim Lagern unter Normalbedingungen erst nach einigen Tagen langsam beginnt zu rekristallisieren. Vollständige Rekristallisation erhält man nach 1–2 Wochen, und das Kristallinat zeigt dann auch wieder einen endothermen Effekt, diesmal jedoch bei 408 K. Die hohe Viskosität der Schmelze spricht gegen das Vorliegen des einfachen Dimeren **2** und läßt sich z. B. mit der Bildung höherer Oligomere bzw. Polymere oder auch mit einer Dimer-Monomer-Umwandlung verstehen. Röntgenpulveraufnahmen des rekristallisierten Produkts zeigen keine Linien von **2** oder auch von **1**, sondern ein neues Diagramm. Die Linien dieses Diagramms sind auch in den Röntgenaufnahmen des ausgefallenen Pulvers enthalten. Wir vermuten, daß es sich bei dem Rekristallinat um das Monomere von **2** handelt, was jedoch noch weiterer Untersuchungen bedarf.

Beim Aufheizen von **2** im dynamischen Vakuum auf einer Thermowaage mit gekoppeltem QMS (Netzsch STA 423, Balzers QMS 511) erfolgt ab 335 K eine stark zunehmende Verdampfung. Im Massenspektrum beobachtet man neben dem Molekülpeak von **2**, (*m/e*): 412 (M^+), auch die Massen: 376 ($(M-Cl)^+$), 342 ($(M-2Cl)^+$), 322 ($(C_6H_4O_2)Si(H)Cl_2Si(OH)Cl_2$), 304 ($(M-C_6H_4O_2)^+$), das Monomere 207 ($(M/2)^+$) sowie weitere Bruchstücke davon.

Röntgenographische Untersuchungen

Nach Abziehen der bisher noch nicht näher charakterisierten „roten“ Acetonitrillösung werden die an der Glaswand vorhandenen Kristalle in einer Handschuhbox abgenommen und mit ausgeheiztem Siliconfett in einer Glaskapillare befestigt. Die Bestimmung der Elementarzelle, der Laue-Symmetrie und der Raumgruppe erfolgte mit Präzessions-Aufnahmen. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung gehen aus Tab. I hervor. Ortsparameter und

Temperaturfaktorkoeffizienten sind in Tab. II, Abstände und Winkel in Tab. III aufgeführt. Alle Rechnungen wurden mit der Rechenanlage Compaq 7/78 der Max-Planck-Institute Stuttgart durchgeführt.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Strukturbestimmung bestätigt die Bildung von 1,2-Dioxyphenylen-siliciumdichlorid (**2**) als erstem Produkt der Reaktion von $SiCl_4$ mit Brenzkatechin. Überraschend ist das Auftreten von Dimeren im festen Zustand unter Ausbildung zehngliedriger Ringe (1,1,6,6-Tetrachloro-1,6-disila-2,5,7,10-tetraoxacyclodeca-3,8-diene) in der *trans-trans*-Konformation. Wiederum ist Silicium tetraedrisch gebunden, wie auch im polymeren Endprodukt **1** der genannten Reaktion.

Abb. 1 zeigt das Dimere **2** zusammen mit dem entsprechenden Ausschnitt aus der polymeren Struktur von **1**. Die Bindungsabstände $d(Si-Cl) = 200,7$ pm sind zwar etwas kürzer als der erwartete Abstand für eine Einfachbindung $d(Si-Cl) = 204$ pm, entsprechen aber den Werten, wie man sie auch in anderen Verbindungen beobachtet. Der Mittelwert für die Bindungswinkel am Si-Atom beträgt $109,4^\circ$, und die einzelnen Werte schwanken im Bereich von $104,4$ bis $112,6^\circ$ (Tab. III), ohne systematische Einflüsse erkennen zu lassen. Insbesondere gilt das für den endocyclischen Winkel $\angle(O-Si-O) = 110,3^\circ$ und den diesem gegenüber liegenden Winkel $\angle(Cl-Si-Cl) = 108,8^\circ$. Die Stellung der Si-Atome zu der Ringebene der Liganden wird durch die Diederwinkel δ zwischen den Ebenen der Phenylringe und der Ebene $E_1(Si-O1-C1)$ bzw. $E_2(Si a-O2a-C6)$ charakterisiert. Die Werte ($\delta_1 = 63,2^\circ$ bzw. $\delta_2 = 22,6^\circ$) sind zwar mit denen in **1** vergleichbar, deuten jedoch eine

Zusammensetzung; Molmasse Gitterkonstanten [295 K]	$C_6H_4O_2SiCl_2$; 207,088 [a. m. u.] $a = 1308,5(8)$; $b = 735,8(5)$; $c = 889,6(5)$ pm; $\beta = 110,02(5)^\circ$
Raumgruppe (Nr.); Z ; d_x Intensitätsmessung	$P2_1/a$ (Nr. 14); $Z = 4$; $d_x = 1,709$ g cm $^{-3}$ Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100/15, Graphit-Monochromator, Szintillationszähler, $\lambda(MoK_\alpha) = 70,926$ pm, Scan-Breite $1,5^\circ$; ω -Scan; $4^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, 2701 Reflexe $\pm hkl$ gemessen; 1533 unabhängige Reflexe; davon 610 hkl mit $F_o > 2\sigma(F_o)$; Absorptionskorrektur mit DIFABS [9]
Strukturbestimmung	Direkte Methoden mit SHELXS [10]; volle Matrix; 101 Parameter; kleinste Fehlerquadrate; Gewicht: $w = 1/(\sigma(F))^2$; $R(aniso) = 0,042$; $R_w(aniso) = 0,033$

Tab. I. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $C_6H_4O_2SiCl_2$ (**2**).

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54106, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

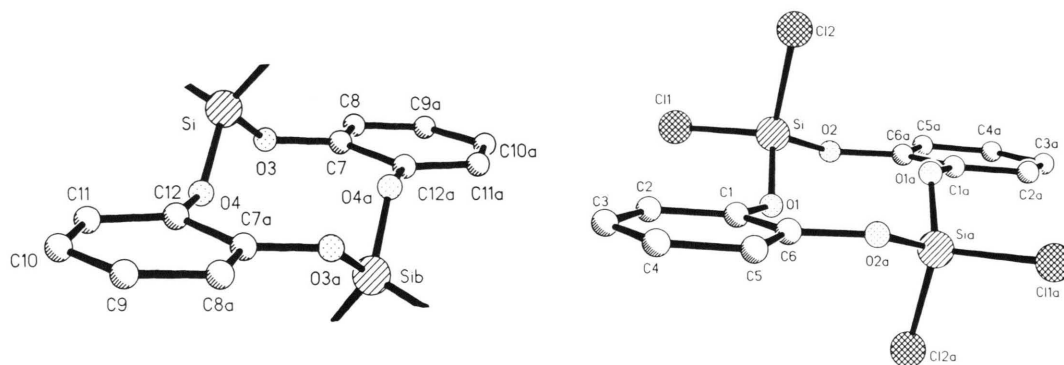


Abb. 1. Molekül $[C_6H_4O_2SiCl_2]_2$ (**2**) (rechts) mit der kristallographischen Benennung der Atome. Links ist der dem Molekül entsprechende Ausschnitt aus der Struktur des catena- μ -Bis(*o*-dioxyphenylen)siliciums (**1**) gezeigt. Man beachte die Orientierung der Si-Atome zum Brenzcatechin-Liganden.

Tab. II. Ortsparameter und U_i [pm^2] der Temperaturfaktoren für $C_6H_4O_2SiCl_2$ (**2**) (Standardabweichungen).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso/equi}$
Si	0,5987(1)	0,1129(2)	0,9098(2)	363(8)
Cl1	0,7482(1)	0,1750(2)	0,9109(2)	537(8)
Cl2	0,5019(1)	0,3303(2)	0,8342(2)	562(9)
O1	0,6051(3)	0,0537(5)	1,0873(5)	329(18)
O2	0,5621(3)	-0,0560(6)	0,7897(5)	435(19)
C1	0,6149(5)	0,1556(9)	1,2206(8)	326(28)
C2	0,7074(5)	0,2598(9)	1,2933(9)	421(31)
C3	0,7160(5)	0,3564(9)	1,4309(8)	484(33)
C4	0,6327(5)	0,3492(9)	1,4919(8)	507(33)
C5	0,5404(5)	0,2436(8)	1,4202(8)	367(30)
C6	0,5327(5)	0,1514(9)	1,2810(8)	341(29)
H2	0,7644(5)	0,2650(9)	1,2485(9)	600
H3	0,7798(5)	0,4277(9)	1,4832(8)	600
H4	0,6382(5)	0,4183(9)	1,5859(8)	600
H5	0,4838(5)	0,2349(8)	1,4658(8)	600

Tab. III. Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel $^\circ$ (Standardabweichungen).

Bindungsabstände			Bindungswinkel	
Si–Cl1	200,6(2)	Cl1–Si–Cl2	108,8(1)	
Si–Cl2	200,8(3)	Cl1–Si–O1	109,5(2)	
Si–O1	161,2(5)	Cl1–Si–O2	104,4(2)	
Si–O2	160,2(4)	Cl2–Si–O1	111,0(2)	
		Cl2–Si–O2	112,6(2)	
O1–C1	137,1(8)	O1–Si–O2	110,3(2)	
O1–Si	161,2(5)			
		Si–O1–C1	131,4(4)	
O2–C6	137,6(7)			
O2–Si	160,2(4)	Si–O2–C6	135,9(5)	
C1–C6	135,7(11)	O1–C1–C2	120,8(7)	
C1–C2	139,1(9)	O1–C1–C6	118,5(6)	
C1–O1	137,1(8)	C2–C1–C6	120,6(7)	
C2–C3	138,5(11)	C1–C2–C3	119,2(7)	
C3–C4	137,5(11)	C2–C3–C4	119,7(6)	
C4–C5	139,3(8)	C3–C4–C5	121,3(7)	
C5–C6	138,5(10)	C4–C5–C6	118,0(7)	
C6–C1	135,7(11)	C1–C6–C5	121,2(6)	
C6–C5	138,5(10)	C1–C6–O2	122,9(6)	
C6–O2	137,5(11)	O2–C6–C5	115,9(6)	

stärkere Einebnung an (**1**: 68,5°; 87,2°; 35,5°; 39,4° [1]). Im Dichlorid **2** sind also die Decan-Ringe nicht so stark gewellt wie in **1**, wo die stärkere Wellung wohl zur Ausbildung der polymeren Kette notwendig ist. Der Winkel am Si-Atom beträgt 87,5° (**1**: 90,2°).

Die Stereoabbildung der Elementarzelle (Abb. 2) zeigt, daß die axial zum Decan-Ring stehenden Cl-Substituenten (Cl2) jeweils auf einen C_6H_4 -Ring des in (010)-Richtung benachbarten Moleküls ausgerichtet sind. Dadurch ergibt sich entlang der *b*-Achse eine günstige Stapelung der Dimeren.

Tab. IV gibt einen Vergleich von Bindungslängen und Bindungswinkel für die tetraedrisch koordinierten Fragmente Tetraoxosilicium (SiO_4) sowie von (SiO_2Cl_2) unter Beteiligung ein- und zweizähliger Li-

ganden. Die benachbarten Bindungslängen $d(Si-O)$ und $d(O-C)$ sowie der zugehörige Bindungswinkel $\angle(Si-O-C)$ sind offensichtlich miteinander korreliert. Dabei werden mit kleiner werdendem Winkel ($Si-O-C$) sowohl $d(Si-O)$ als auch $d(O-C)$ größer. Dieser Effekt ist bei $d(O-C)$ wesentlich stärker ausgeprägt: $160,5 \leq d(Si-O) \leq 162,5$ pm, $137,4 \leq d(O-C) \leq 147,5$ pm. Die Bindungswinkel an den O-Atomen lassen den Einfluß des Substituentensystems deutlich erkennen. Nur mit aliphatischen Systemen werden 5-gliedrige Ringe SiO_2C_2 gebildet, deren Span-

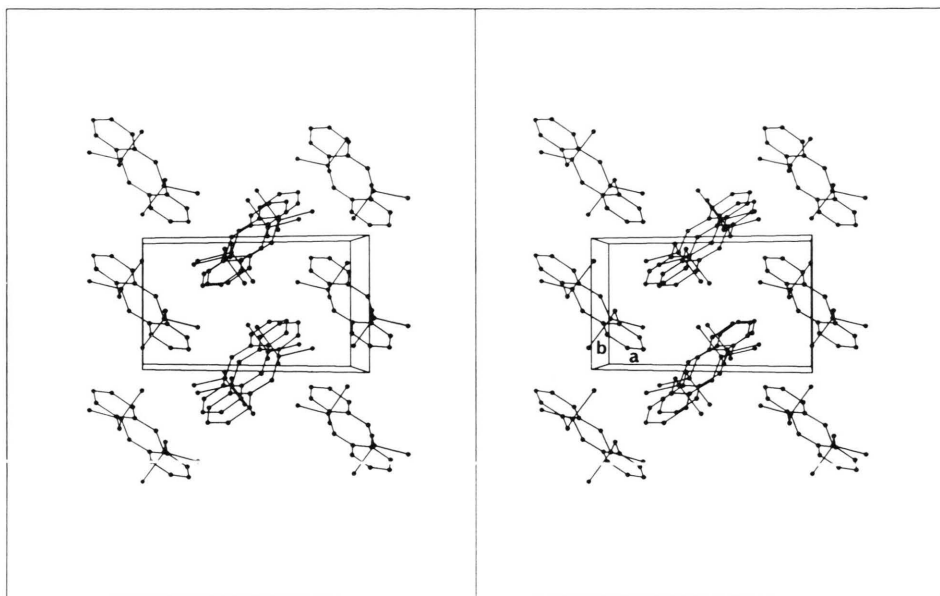


Abb. 2. Stereoabbildung der Elementarzelle. Man beachte die Orientierung der axialen Cl-Substituenten zum C₆H₄-Ring benachbarter Moleküle.

nung sich an dem sehr kleinen Winkel (109,3°) ablesen läßt. In ungespannten Systemen wie Sechsringen in [naphtO₂]₂Si [6] oder nicht in Ringsystemen gebundenen einzähnigen Liganden wie in [OCOCH₃]₄Si [7] ergeben sich Winkel um 124°. Sind aromatische Liganden beteiligt, kommt es nicht zur Ausbildung von Fünfringen, sondern zur Bildung von Dimeren bzw. Polymeren mit Bindungswinkeln $\angle(\text{Si}-\text{O}-\text{C}) \approx 134^\circ$.

Die einzelnen Bindungswinkel der Si-Atome variieren ebenfalls stark ($98,6^\circ \leq \angle(\text{O}-\text{Si}-\text{O}) \leq 115,5^\circ$), bleiben aber durchaus im Rahmen tolerierbarer Werte. Tendenzen bezüglich der endozyklischen Winkel

am Si-Atom sind kaum zu erkennen. Im stark gespannten 5-Ring [5] wird der kleinste Winkel beobachtet, eine Folge des 5-gliedrigen Rings. Bei den Systemen $\frac{1}{2}[\text{Si}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ und [naphtO₂]₂Si sind die exozyklischen Winkel im Mittel größer als die endozyklischen. Wir halten es für möglich, daß dieser Effekt mit der Nachbarschaft der durch das Ringsystem räumlich orientierten Ausdehnung der freien Elektronenpaare an den O-Atomen zu tun hat. Im Molekül **2** wäre diese Abstoßung schwächer ausgeprägt, weil die entsprechenden freien Elektronenpaare an den Cl-Atomen weiter entfernt sind und ihre räumliche Orientierung auch nicht mehr fixiert ist.

Tab. IV. Tetraedrisch koordinierte Si-Atome mit dem zentralen Gerüst (Si–O–C) in verschiedenen Verbindungen.

Verbindung	$\bar{d}(\text{Si}-\text{O})$ [pm]	$\bar{d}(\text{O}-\text{C})$ [pm]	$\angle(\text{Si}-\text{O}-\text{C})$ [°]	$\angle(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$ bzw. Bereich [°]	$\angle(\text{O}-\text{Si}-\text{X})$ endo- zykl. [°]	exo- zykl. [°]	System	Lit.
$\frac{1}{2}[\text{Si}(\text{O}_2\text{ph})_2]$	160,5	137,4	134,0	104,7–116,0	105,9	111,2	10-Ring	[1]
C ₆ H ₄ O ₂ SiCl ₂	160,7	137,4	133,7	104,4–112,6	110,3	109,3	10-Ring	diese Arbeit
[naphtO ₂] ₂ Si	161,8	138,6	124,6	106,9–111,6	107,0	110,7	6-Ring	[6]
[OCOCH ₃] ₄ Si	162,4	137,3	125,7	100,5–114,2	–	–	offen	[7]
[OCH ₃] ₄ Si	161,4	141,6	122,3	106,0–115,5	–	–	offen	[8]
[(CH ₃) ₄ C ₂ O ₂] ₂ Si	162,5	147,6	109,3	98,3–116,3	98,6	115,2	5-Ring	[5]

- [1] W. Höhle, U. Dettlaff-Weglikowska, L. Walz, H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **101**, 615 (1989); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28**, 623 (1989).
- [2] H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chem.* **91**, 587 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 551 (1979).
- [3] W. Höhle, V. Manriquez, C. Mujica, D. Weber und H. G. v. Schnering, 29th IUPAC-Congress, Coll. Abstracts p. 36, Cologne (1983).
- [4] H. R. Allcock, T. A. Nugent und L. A. Smeltz, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2**, 97 (1972).
- [5] D. Schomburg, *Angew. Chem.* **95**, 52 (1983); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22**, 65 (1983).
- [6] J. W. Bibber, C. L. Barnes, D. van der Helm und J. J. Zuckerman, *Angew. Chem.* **95**, 498 (1983); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22**, 501 (1983).
- [7] B. Kamenar und M. Bruvo, *Z. Kristallogr.* **141**, 97 (1975).
- [8] L. H. Boonstra, F. C. Mijlhoff, G. Renes, A. Spelbos und I. Hargittai, *J. Mol. Struct.* **28**, 129 (1975).
- [9] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
- [10] G. M. Sheldrick, SHELX 76, SHELXS, Göttingen (unveröffentlicht).