Eine metastabile Form des dimeren 1,2-Dioxyphenylen-siliciumdichlorids

A Metastable Form of the 1,2-Dioxyphenylene-silicon-dichloride Dimer

Urszula Dettlaff-Weglikowska, Wolfgang Hönle*, Dagobert Thiery und
Hans Georg von Schnering

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

Z. Naturforsch. **45b**, 957–960 (1990); eingegangen am 22. Dezember 1989

Dimeric 1,2-Dioxyphenylensilicon Dichloride, Crystal Structure Determination, Catechol,
Reaction Product of Catechol with SiCl_4

Dimeric 1,2-Dioxyphenylene-dichloride (**1**) crystallizes dimorphically. The already known monoclinic *m*-form (space group $P2_1/a$) is the thermodynamically stable modification and can be obtained by sublimation. The novel triclinic *a*-form (space group $P\bar{1}$) is a metastable modification and can be obtained from CH_2Cl_2 solution. The *a*-form crystallizes with $a = 591.7(5)$ pm; $b = 1457.0(8)$ pm; $c = 991.7(6)$ pm; $\alpha = 96.68(3)^\circ$; $\beta = 106.29(3)^\circ$; $\gamma = 91.48(3)^\circ$ and $Z = 4$ formula units (2 dimers). The molecules of the *a*- and the *m*-form are identical with respect to bond distances, bond angles and their conformations, but they are different in their spatial arrangement. The melting point of the *a*-form is 126.5°C , of the *m*-form 140.0°C . The melt of **1** solidifies as a glass from which the *a*-form recrystallizes.

Einleitung

Kürzlich haben wir über die Darstellung und Strukturbestimmung von dimerem 1,2-Dioxyphenylensiliciumdichlorid (**1**) berichtet [1]. Diese Verbindung entsteht aus SiCl_4 und Brenzcatechin in polaren Lösungsmitteln. Die reine Substanz läßt sich durch Sublimation erhalten. Bei Untersuchungen des thermischen Verhaltens stellten wir fest, daß die Schmelze von **1** glasartig erstarrt und aus dem Glas eine Substanz rekristallisiert, die ein anderes Röntgenpulverdiagramm als das aufgrund der Strukturbestimmung der *m*-Form [1] berechnete Diagramm besitzt. Wir berichten hier über die Kristallstruktur dieser weiteren Modifikation von **1**.

Experimentelles

Darstellung

Nach [2] dargestelltes Pulver von **1** wurde aus über P_2O_5 destilliertem CH_2Cl_2 bei -18°C umkristallisiert. Dazu löst man unter Inertbedingungen ca. 1 g **1** in 20 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur. Nach ca. 2 h wachsen bei -18°C farblose Kristalle der neuen, triklinen *a*-Form. Die überstehende Lösung wird unter Inertgas durch eine Chromatographiekanüle abgezogen und die Kristalle im Vakuum getrocknet.

Eigenschaften

Die *a*-Form von **1** bildet farblose Parallelepipede, die sich von den farblosen, plättchenförmigen Kristallen der *m*-Form deutlich unterscheiden. Der Schmelzpunkt der *m*-Form beträgt $140,0^\circ\text{C}$, der der *a*-Form $126,5^\circ\text{C}$. Beide Formen hydrolysieren rasch an feuchter Luft.

Röntgenographische Untersuchungen

Die an der Glaswand anhaftenden Kristalle der *a*-Form von **1** werden in einem Handschuhkasten isoliert und mit ausgeheiztem Siliconfett in einer Glaskapillare fixiert. Die Bestimmung der Elementarzelle, der Laue-Symmetrie und der Raumgruppe erfolgten mit Precession-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 Compex 7/78 der Max-Planck-Institute Stuttgart durchgeführt.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Strukturbestimmung bestätigt, daß in den triklin kristallisierenden Kristallen der *a*-Form von **1** ebenfalls Dimere (1,1,6,6-Tetrachloro-1,6-disila-2,5,7,10-tetraoxocyclodeca-3,8-diene) in der *trans-trans*-Konformation vorliegen. Silicium ist tetraedrisch von je zwei Chlor- und zwei Sauerstoffatomen koordiniert.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Hönle.

Tab. I. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für C₆H₄O₂SiCl₂ (I).

Zusammensetzung; Molmasse	C ₆ H ₄ O ₂ SiCl ₂ ; 207,088 [a. m. u.]
Gitterkonstanten [295 K]	$a = 591,7(5)$ pm; $b = 1457,0(8)$ pm; $c = 991,7(6)$ pm $\alpha = 96,68(3)^\circ$; $\beta = 106,29(3)^\circ$; $\gamma = 91,48(3)^\circ$
Raumgruppe (Nr.); Z; d _x	P $\bar{1}$ (2); Z = 4; d _x = 1,709 g cm ⁻³
Intensitätsmessung	Vierkreisdiffraktometer Huber, Graphit-Monochromator, Szintillationszähler, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 70,926$ pm, Scan-Breite 1,5°; ω -Scan; $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, 2092 Reflexe gemessen, 1224 unabhängige davon 1054 hkl mit $F_o > 3\sigma(F_o)$; Absorptionskorrektur mit DIFABS [3]
Strukturbestimmung	Direkte Methoden mit SHELXS [4]; volle Matrix; 101 Parameter; kleinste Fehlerquadrate Gewicht: $w = 1/(\sigma(F))^2$ $R(\text{aniso}) = 0,046$ $R_w(\text{aniso}) = 0,039$

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54117, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. II. Ortsparameter und thermische Parameter [pm²] für 1,2-Dioxyphenylensiliciumdichlorid (Standardabweichungen).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U _{iso/equiv}
Si 1	0,3005(4)	0,5734(2)	0,8737(3)	381(11)
Cl 11	0,5727(4)	0,6615(2)	0,8807(3)	598(12)
Cl 12	0,0337(4)	0,5896(2)	0,7014(2)	607(12)
O 11	0,1951(9)	0,5962(4)	1,0044(6)	462(28)
O 12	0,6232(9)	0,5322(4)	0,1378(6)	374(25)
C 1	0,493(2)	0,5743(6)	0,221(1)	388(41)
C 2	0,566(2)	0,5868(7)	0,366(1)	501(50)
C 3	0,429(2)	0,6319(7)	0,441(1)	542(50)
C 4	0,785(2)	0,3325(7)	0,627(1)	520(49)
C 5	0,857(2)	0,3458(7)	0,774(1)	463(48)
C 6	0,722(2)	0,3916(6)	0,8498(9)	366(40)
Si 2	0,2187(4)	1,0784(2)	0,1500(3)	405(12)
Cl 21	0,5127(4)	0,8940(2)	0,6717(3)	676(12)
Cl 22	0,9668(4)	1,1653(2)	0,1641(3)	637(12)
O 21	0,3323(9)	1,0934(4)	0,0251(6)	479(28)
O 22	0,1175(9)	0,9718(4)	0,1318(6)	416(26)
C 7	0,752(2)	0,8964(6)	0,117(1)	387(42)
C 8	0,604(2)	0,8499(6)	0,177(1)	436(46)
C 9	0,677(2)	0,8403(8)	0,319(1)	560(55)
C 10	1,102(2)	1,1239(6)	0,598(1)	479(45)
C 11	0,950(2)	1,0791(6)	0,659(1)	421(44)
C 12	1,029(2)	1,0687(6)	0,802(1)	381(41)
H 2	0,69(2)	0,558(7)	0,40(1)	700
H 3	0,50(2)	0,644(7)	0,56(1)	700
H 4	0,87(2)	0,296(7)	0,55(1)	700
H 5	0,98(2)	0,316(7)	0,83(1)	700
H 8	0,46(2)	0,830(7)	0,10(1)	700
H 9	0,59(2)	0,816(8)	0,35(1)	700
H 10	1,04(2)	1,130(7)	0,48(1)	700
H 11	0,79(2)	1,056(7)	0,61(1)	700

Tab. III. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] (Standardabweichungen) der zentralen 10-Ringe.

Bindungsabstände	<i>a</i> -Form (1)	<i>a</i> -Form (2)	<i>m</i> -Form [1]
Si 1–O 11	159,5(7)	159,9(7)	160,2(4)
Si 1–O 12	161,5(7)	162,2(6)	161,2(5)
Si 1–Cl 11	201,4(4)	200,4(4)	200,6(2)
Si 1–Cl 12	201,7(4)	201,0(3)	200,8(3)
O 11–C 6	137,9(10)	138,8(11)	137,6(7)
O 12–C 1	138,3(13)	138,3(13)	137,1(8)
C 1–C 6	140,4(15)	136,7(14)	135,7(11)
Bindungswinkel			
Si 1	<i>a</i> -Form (1)	<i>a</i> -Form (2)	<i>m</i> -Form [1]
Cl 11–Cl 12	108,1(2)	107,9(2)	108,8(1)
Cl 11–O 11	112,9(3)	113,5(3)	112,6(2)
Cl 11–O 12	110,4(3)	110,5(3)	111,0(2)
Cl 12–O 11	104,9(2)	104,8(2)	107,4(2)
Cl 12–O 12	109,4(2)	110,1(2)	109,5(2)
O 11–O 12	110,9(4)	109,9(3)	110,3(2)
O 11			
Si 1–C 6	137,4(6)	136,0(6)	135,9(5)
O 121			
Si 1–C 1	128,7(6)	130,1(5)	131,4(4)
C 1			
O 12–C 6 a	117,0(8)	118,1(8)	120,8(7)
C 6			
O 11–C 1 a	121,4(9)	122,2(10)	122,9(6)

Abb. 1. Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle mit der kristallographischen Benennung der Atome.

Abb. 1 zeigt die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle (Si 1, Si 2) der Punktsymmetrie $\bar{1}$. Wie Anpassungen der beiden Moleküle untereinander und auch an das Molekül der früher bestimmten *m*-Form zeigen, bestehen zwischen den Bindungslängen, den Bindungswinkeln und in der Konformation praktisch keine Unterschiede (Tab. III, IV) (Abweichungen ≤ 5 pm). Wesentliche Unterschiede ergeben sich dagegen in der räumlichen Anordnung der Moleküle (Abb. 2).

Die geometrischen Details der Moleküle sind bereits früher ausführlich diskutiert worden [1]. In Tab. III und IV werden charakteristische Abstände und Winkel miteinander verglichen. Innerhalb weniger Standardabweichungen sind alle Werte äquivalent und zeigen, daß die Moleküle nahezu unbeeinflusst durch die sehr unterschiedliche Packung konstante Abstände und Winkel einnehmen, obwohl die Moleküle eigentlich sehr leicht andere Konformere bilden könnten. In beiden Molekülpackungen (Abb. 2) kommen jeweils zwei Orientierungen der Molekülachsen vor, die in der *m*-Form durch eine Gleitspiegelebene *a* miteinander verknüpft sind, in der *a*-Form dagegen durch zwei

Abb. 2. Stereobilder der *m*-Form (oben) und *a*-Form (unten).

Bindung	<i>a</i> -Form (1)	<i>a</i> -Form (2)	<i>m</i> -Form [1]
Si1–O12–C1–C6a	118,1	114,7	116,7
O12–C1–C6a–O11a	– 3,3	– 5,1	– 3,0
C1–C6a–O11a–Si1a	20,0	25,5	22,5
C6a–O11a–Si1a–O12a	– 70,2	– 76,5	– 71,9
O11a–Si1a–O12a–C1a	168,8	167,5	167,9
Si1a–O12a–C1a–C6	–118,1	–114,7	–116,7

Tab. IV. Torsionswinkel [°] der zentralen 10-Ringe.

kristallographisch unabhängige Moleküle realisiert werden. Dennoch stehen in beiden Modifikationen die langen Achsen der verschiedenen orientierten Moleküle nahezu gleich zueinander (*m*-Form: 68°, *a*-Form: 66°). Ebenso scheint in beiden Modifikationen die Packung sehr stark durch die Chloratome bestimmt zu sein. Der wesentliche Unterschied beider Packungen ist die Anordnung der *quasi*-Schichten in der (*a*,*b*)-Ebene und deren Stapelung zueinander. In der *m*-Form betragen die Abstände der Moleküle $D(010) = 736$ pm und $D(110) = 751$ pm, in der *a*-Form $D(100) = 592$ pm bzw. $D(110) = 786$ pm (*m*-Form: Moleküle in 1/2,0,0; 0,1/2,0; *a*-Form: Moleküle in 0,0,0; 1/2,1/2,0). Die weniger dichte Packung innerhalb einer Schicht der *m*-Form ($F(a,b) = 96,3 \cdot 10^4$ pm²) wird durch die dichtere Stapelung entlang der *c*-Achse ausgeglichen ($c(m) = 889,6$ pm). Umgekehrt erfolgt für die dichtere Packung der *a*-Form ($F(a,b) = 86,2 \cdot 10^4$ pm²) der Ausgleich durch die längere *c*-Achse ($c(a) = 991,7$ pm). In keinem Fall spielt das Molvolumen eine entscheidende Rolle, denn hier sind kaum Unterschiede (*m*-Form: 121,18 cm³/mol; *a*-Form: 122,50 cm³/mol).

Die *m*-Form von **1** ist die thermodynamisch stabile Modifikation im gesamten Temperaturbereich ($T_s(m) = 140,0$ °C > $T_s(a) = 126,5$ °; $V(m) = 121,18$ < $V(a) = 122,50$ cm³ mol^{–1}). Die *a*-Form ist kinetisch stabilisiert. Allerdings sind die Energieunterschiede nicht groß, da Proben, die aus Acetonitril umkristallisiert werden, bereits geringe Anteile der *a*-Form neben der *m*-Form als Hauptprodukt enthalten.

Allcock, Nugent und Smeltz haben bei ihren Versuchen festgestellt, daß ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen dem Dimeren und Monomeren von **1** existieren soll. Wir waren bisher nicht in der Lage, spektroskopisch bzw. röntgenographisch ein entsprechendes Gleichgewicht nachzuweisen. Es erscheint vielmehr wahrscheinlich, daß die von den Autoren [2] für das Monomere angegebenen IR-Schwingungsbanden den internen Schwingungen der Moleküle von **1** entsprechen. Da topologisch kein Unterschied zwischen den Molekülen der *m*- und der *a*-Form besteht, sollten die Änderungen im IR-Spektrum auch sehr gering sein. Allerdings kann man unterschiedliche Gitterschwingungen erwarten.

- [1] W. Hönle, U. Dettlaff-Weglikowska, L. Walz und H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch.* **44b**, 1550 (1989).
 [2] H. R. Allcock, T. A. Nugent und L. A. Smeltz, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2**, 97 (1972).
 [3] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).

- [4] G. M. Sheldrick, SHELX-76; Univ. of Cambridge (1976), unpublished; SHELXTL-Plus, Rel. 3.4 (1988) Nicolet Instrument Corporation, Frankfurt. G. M. Sheldrick, in G. M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard (Herausg.), *Crystallographic Computing 3*, S. 175–189, Oxford University Press, Oxford (1985).