

## Wechselwirkungen in Kristallen 62 [1, 2]

### Kristallisation und Strukturbestimmung von 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzochinon und von 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon-natrium-bis(dimethoxyethan), einem Polymer-Strang mit Chelat-überkappten Wasserstoffbrücken ( $^{\ominus}\text{O} \cdots \text{HO})\text{Na}^{\oplus}(\text{DME})_2$ )

Interactions in Crystals, 62 [1, 2]

Crystallization and Structure Determination of 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzoquinone and of 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydroquinone Sodium Bis(dimethoxyethane), a Polymer String with Chelate-Capped Hydrogen Bridges ( $^{\ominus}\text{O} \cdots \text{HO})\text{Na}^{\oplus}(\text{DME})_2$ )

Hans Bock\*, Sabine Nick, Christian Näther, Klaus Ruppert

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt/Main

Herrn Prof. Nils Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **50b**, 595–604 (1995); eingegangen am 18. August 1994

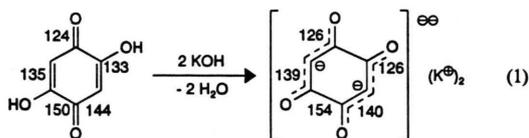
Crystal Structures, 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-quinone and -hydroquinone-monosodium Salt, Chelate-Capped Hydrogen Bridges

From the electron and proton transfer equilibria network of quinones in solution a novel intermediate can be prepared by deprotonation of 2,5-bis(trimethylsilyl)hydroquinone to its monoanion using sodium metal. The sodium salt crystallizes in polymer strings connected *via*  $\text{O}^{\ominus} \cdots (\text{H})\text{O}$  hydrogen bridges, which are capped additionally by twofold dimethoxy-ethane-solvated  $\text{Na}^{\oplus}$  counteranions. The single crystal structure determination reveals one of the shortest  $\text{O}^{\ominus} \cdots \text{HO}$  distances observed so far of only 246 pm. MNDO calculations further confirm the assignment of hydroquinone monoanion building blocks in the polymer chain. For structural comparison as well as for attempts of its sodium reduction, 2,5-bis(trimethylsilyl)-*p*-benzoquinone has been synthesized. Its single crystal structure is reported, which does not show any cyanine distortion.

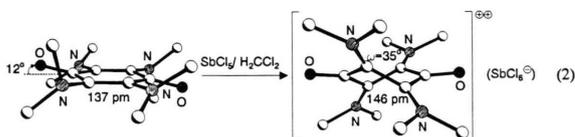
## Ergebnisse und Diskussion

*Ausgangspunkte: Strukturänderungen in Chinon-Anionen und -Kationen*

Die stärksten Strukturverzerrungen von Chinonen sind bislang in Dianionen und Dikationen aufgefunden worden [3]. So führt die Säure/Base-Reaktion von 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon mit Kaliumhydroxid zum beträchtlich cyanin-verzerrten Dikalium-Salz [3, 4] mit teils 154 pm langen CC-Bindungen:

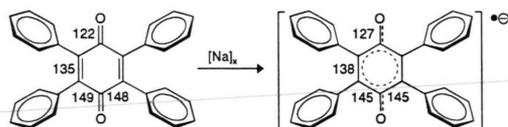


Die Oxidation von Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon mit  $\text{SbCl}_5/\text{H}_2\text{CCl}_2$  erzeugt ein Dikation [3, 5], dessen Molekülhälften nunmehr um  $\omega = 35^\circ$  gegeneinander verdrillt und durch jeweils von 137 auf 146 pm verlängerte CC-Bindungen verknüpft sind:



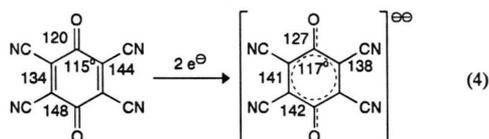
Einelektronentransfer bewirkt erwartungsgemäß geringere Strukturänderungen: Beispielsweise entsteht bei Natrium-Reduktion von Tetraphenyl-*p*-benzochinon sein Radikalanion [6], dessen Strukturdaten sich von denen der Neutralverbindung weniger deutlich unterscheiden:

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. Bock.



Hervorgehoben seien jedoch die für *p*-Semichinon-Radikalanionen typische Verlängerung der O=C-Bindung um 5 auf 127 pm [7] sowie der beginnende Ausgleich der Ring-CC-Bindungen von einer Differenz 149–135 = 14 pm auf nur noch 145–138 = 7 pm [6, 8].

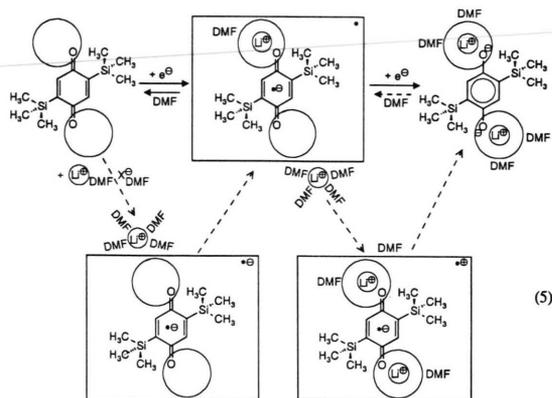
Zweifache Elektroneneinlagerung führt zu Hydrochinon-Dianionen mit 6 $\pi$ -Elektronen-Sechsringen vergleichbarer CC-Kantenlängen sowie verlängerten Carbonyl-Bindungen. Eine Recherche in der Cambridge Structural Database [9] liefert außer den zahlreichen Derivaten von 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon-Dianionen mit Cyanin-Verzerrungen (1) [10] nur wenige Beispiele andersartig substituierter *p*-Benzochinon-Dianionen [11] wie in Übergangsmetall-Komplexen [11a–c], in Dialkylamino-Salzen [11d] und insbesondere im kürzlich beschriebenen Di[bis-(triphenylphosphin)iminium(V)]-Salz von Tetracyano-*p*-benzochinon [12]:



Wie ersichtlich, sind alle Sechsring-CC-Bindungen innerhalb der Standardabweichungen [12] gleich lang, die CO-Bindungen Radikalanion-gemäß [7] um 7 pm verlängert und die CC-Bindungen zu den Cyan-Substituenten infolge  $\pi$ -Delokalisation der Anion-Ladungen erheblich verkürzt.

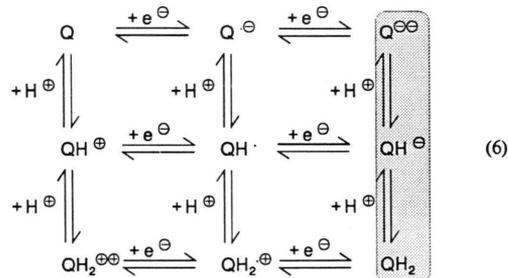
Die vorgestellten Strukturbeispiele von Benzochinon-Anionen und -Kationen (1) bis (4) regten zu Kristallzüchtung weiterer Modell-Verbindungen an, unter denen sich vor allem das unerwartet nicht-cyaninverzerrte [13] 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzochinon (Abb. 1) wegen seiner umfangreich untersuchten Redox-Eigenschaften (5) [14, 15] anbietet.

Für das Donator-substituierte Chinon, dessen Halbstufen-Reduktionspotential von –1,37 V in aprotischer DMF-Lösung durch Zusatz von  $\text{Li}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$  um 0,6 V auf –0,77 V erniedrigt wird



[15], lassen sich ESR/ENDOR-spektroskopisch drei paramagnetische Reduktions-Zwischenstufen nachweisen, das „nackte“ Radikalanion, sein Kontaktionenpaar-Radikal und sein Kontaktionentripel-Radikalkation (5) [15]. Hiervon ausgehende Reduktionsversuche mit Alkalimetallen im präparativen Maßstab und mit dem Ziel, entweder ein Radikal-Kontaktion oder das diamagnetische Dianion-Salz zu kristallisieren, blieben bislang jedoch erfolglos [2].

Aus dem Gleichgewichts-Netzwerk von Elektronen- und Protonen-Transferreaktionen in Chinon/Hydrochinon-Systemen läßt sich eine Darstellungsmöglichkeit für das Chinon-Dianion durch Deprotonierung der Hydrochinon-Komponente entnehmen (6: schraffiert):

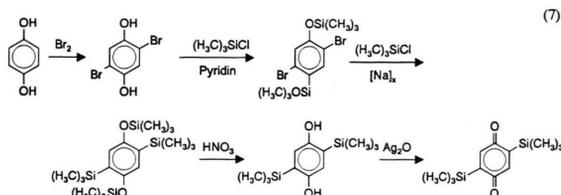


Hier soll über die noch unveröffentlichte Darstellung von 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzochinon [15, 16], seine Einkristallstruktur und über Reduktionsversuche zum Radikalanion berichtet werden sowie über die teilweise Deprotonierung von 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon mit Natriummetall. Diese führt zum ebenfalls strukturbestimmten Monoanion-Salz, dessen Einheiten durch  $(\text{DME}_2\text{Na}^{\oplus})$ -überkappte und 246 pm kurze

Wasserstoffbrücken  $\ominus\text{O}\cdots\text{HO}$  zu Polymer-Strängen verknüpft sind. (A)

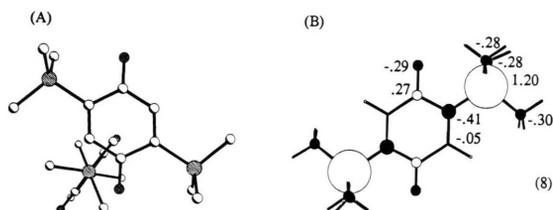
### Darstellung und Einkristallstruktur von 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzochinon

2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzochinon kann ausgehend von Hydrochinon in fünf Syntheseschritten erhalten werden [14, 15] (Exp. Teil):



Die Verbindung kristallisiert aus Tetrahydrofuran in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 1).

Im Kristall sind die Moleküle entlang der kristallographischen *c*-Achse gestapelt (Abb. 1: A), wobei diejenigen benachbarter Stapel durch *n*-Gleitspiegelebenen und durch  $2_1$ -Schraubachsen ineinander übergeführt werden können. Die Stapel sind durch Wasserstoffbrücken  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  zwischen den Sechsring- $\text{CH}$ -Bindungen und den Carbonylsauerstoffen verknüpft, welche Abstände  $d_{\text{O}\cdots\text{H}} = 225$  pm sowie  $d_{\text{C}\cdots\text{O}} = 350$  pm und einen  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Winkel von  $168^\circ$  aufweisen (Abb. 1: C) und zur Ausbildung endloser Bänder führen. Eine PM3-Berechnung [17] ausgehend von den Strukturkoordinaten liefert pro Wasserstoffbrücke  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  eine Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^{\text{PM}3} \sim 3$  kJ·mol<sup>-1</sup>. Auffällig ist weiterhin die zueinander nahezu senkrechte Anordnung der Moleküle (Abb. 1: B und 8: A), welche anhand einer MNDO-Ladungsverteilung [18] (8: B) plausibel erläutert werden kann:



Silicium-Zentren weisen literaturbekannt [19] eine geringe effektive Kernladung und daher eine positive Teilladung auf, welche insbesondere

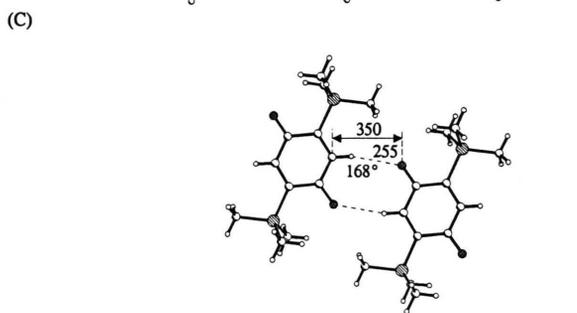
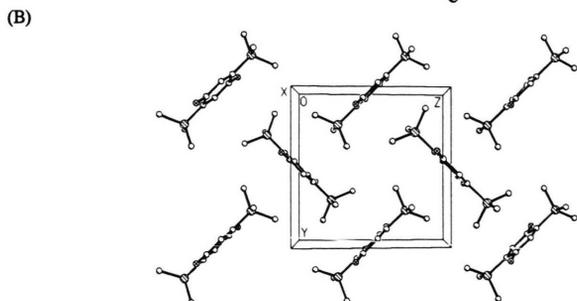
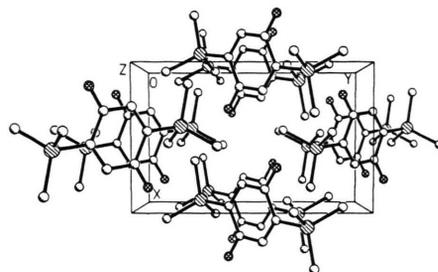
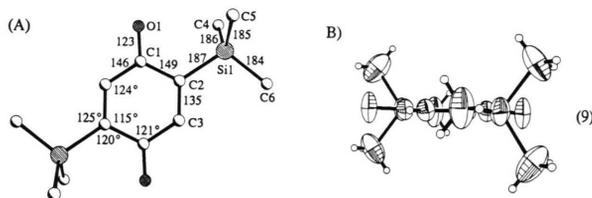


Abb. 1. Einkristallstruktur von 2,5-Bis-(trimethylsilyl)-*p*-benzochinon (monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$ ): (A) Einheitszelle entlang der *c*-Achse und (B) der *a*-Achse sowie (C) Wasserstoffbrücken-Dimeres in Richtung der *b*-Achse (● = O; ○ = Si).

beim 2,5-bis(trimethylsilyl)-substituierten *p*-Benzochinon zu beträchtlichen lokalen Dipolen im Molekül und zur Anordnung der  $\text{Si}^{\delta+}$ -Zentren nahe den  $\text{C}^{\delta-}$ -Zentren des Sechsringes mit nahezu optimaler Coulomb-Wechselwirkung führt.

Zur Molekülstruktur von 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzochinon (9: A), für das zusätzlich die thermischen 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide vorgestellt werden (9: B), sei zunächst dessen Lage auf einem Inversionszentrum erwähnt. Aus dem planaren Sechsring sind die Carbonylsauerstoffe um 3 pm ausgelenkt, die Silicium-Zentren liegen in der Ringebene. Die durchgeführte Librationsanalyse (vgl. Exp. Teil) ergibt, daß der Chinon-

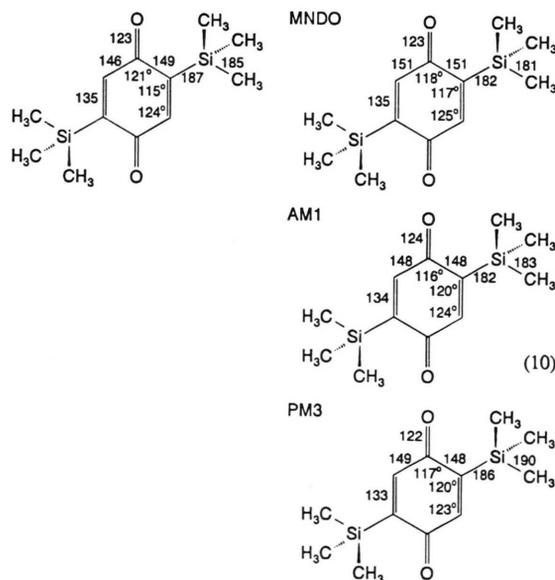
Ring einschließlich der Silicium-Zentren zufriedenstellend als starrer Körper angenähert werden kann. Wie aus (9) ersichtlich, unterscheiden sich die C–C-Bindungslängen beidseits der Carbonylgruppe innerhalb der Standardabweichung nur geringfügig.



Die Ring-*ipso*-Winkel an den  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Substitutionszentren belegen mit  $115^\circ$  die Donatorwirkung der Trimethylsilylgruppen [3]. Die Bindungslängen  $C_{\text{Ring}}\text{Si}$  entsprechen mit 187 pm dem Standard-Wert [19]. Die C-Zentren der  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Gruppen sind um Torsionswinkel von  $3^\circ$ ,  $58^\circ$  und  $63^\circ$  aus der Ringebene gedreht. Insgesamt gehört 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzochinon zu denjenigen Chinonen, die im neutralen Grundzustand keine nennenswerten Strukturverzerrungen [2] und insbesondere keine Cyanin-Störung [3] (vgl. (1) und (2)) aufweisen.

Ausgehend von den Kristallstrukturdaten sind nach den drei gängigen semiempirischen Verfahren – MNDO [18], AM1 [20] und PM3 [17] –

#### STRUKTURDATEN



vergleichend vollständige Geometrie-Optimierungen durchgeführt worden.

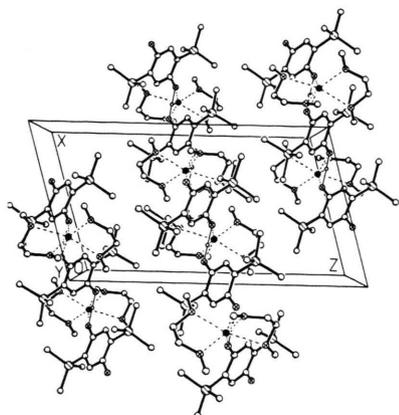
Im Gegensatz zu anderen Testvergleichen z. B. für 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol [21] wird zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den verschiedenartig parametrisierten semiempirischen Rechenverfahren und meist auch mit den Strukturdaten festgestellt. Geringe Abweichungen betreffen folgende Punkte: Der *ipso*-Ringinnenwinkel wird nur von MNDO richtig wiedergegeben, alle Verfahren liefern zu kleine Winkel an den Carbonylgruppen-Positionen. Die Si–C-Bindungslängen werden von den AM1- und MNDO-Methoden mit 182 pm annähernd reproduziert, die PM3-Voraussagen von 186 bis 190 pm zeigen demgegenüber erhebliche Abweichungen. Eine allgemeine Anmerkung betrifft die Sequenz der für Strukturänderungen aufzuwendenden Energien  $-\Delta$  Bindungslänge  $>$   $\Delta$  Bindungswinkel  $\gg$   $\Delta$  Torsionswinkel und die hieraus resultierende Folgerung, daß in Anbetracht der bereits merklichen Abweichungen (10) eine Berechnung von Torsionswinkeln vermutlich mit zu großer Ungenauigkeit behaftet ist [21].

Trotz hohem Syntheseaufwand (7) und trotz der vielfach variierten Reduktion mit Alkalimetall-Spiegeln oder hochreaktivem Lithium-Pulver in aprotischen Lösungen von Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran oder Diethylether gelingt es jedoch nicht, das zweifach trimethyl-substituierte *p*-Benzochinon als Radikalanion-Salz [7] zu kristallisieren: Stets werden nur amorph ausfallende paramagnetische Niederschläge isoliert [13], welche zugleich eine Weiterreaktion zum Dianion verhindern (Exp. Teil).

#### Darstellung und Einkristallstruktur von 2,5-Bis(trimethylsilyl)-hydrochinon-natrium-bis(dimethoxyethan)

Die Umsetzung von 2,5-Bis(trimethylsilyl)-hydrochinon (Darstellung vgl. Exp. Teil) in wasserfreiem Dimethoxyethan an einem Natriummetspiegel (Exp. Teil) liefert gelbe transparente Einkristalle eines zweifach DME-solvatisierten Mononatrium-Salzes des Hydrochinons. Dieses kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten, sowie zwei inversionssymmetrischen unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 2).

(A)



(B)

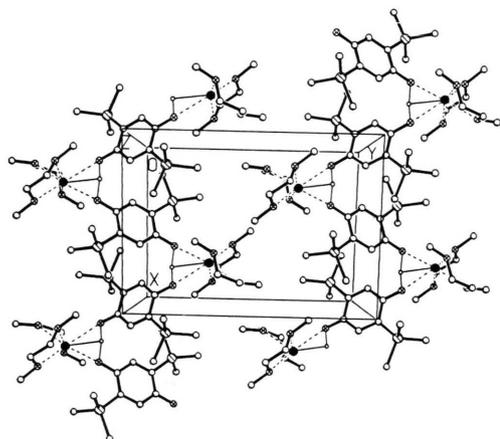
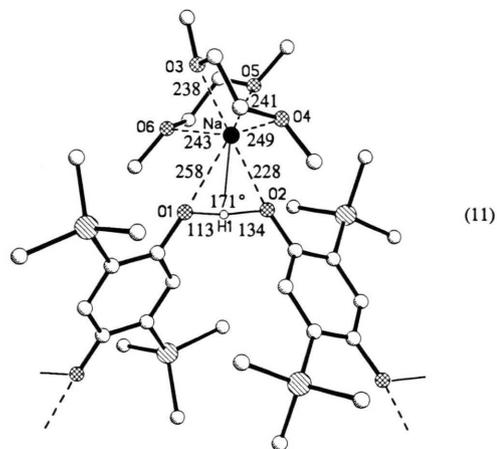


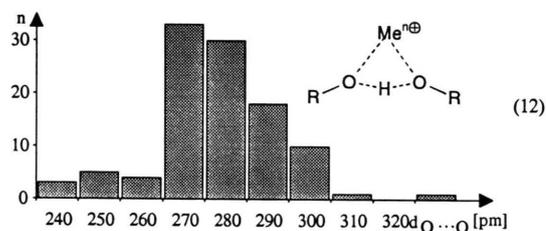
Abb. 2. Einkristallstruktur von 2,5-Bis(trimethylsilyl)-hydrochinon-natrium-bis(dimethoxyethan) (monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ): (A) Einheitszelle entlang der  $b$ -Achse und (B) entlang der  $c$ -Achse ( $\oplus = \text{O}$ ;  $\otimes = \text{Si}$ ;  $\bullet = \text{Na}$ ; ohne Wasserstoffe mit Ausnahme der  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ -Brücken).

Wie ersichtlich sind die Hydrochinon-Anionen entlang der kristallographischen  $a$ -Achse gestapelt (Abb. 2: A) und entlang der  $b$ -Achse über Dimethoxyethan-solvatisierte Natrium-Kationen und  $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ -Wasserstoffbrücken zu unendlichen, zickzackförmigen Bändern verknüpft (Abb. 2: B). Die  $\text{Na}^+$ -Gegenkationen verbrücken mit unterschiedlich langen Kontaktabständen  $\text{Na}^+ \cdots \text{O}^-$  von 228 pm und  $\text{Na}^+ \cdots \text{O}^-$  von 258 pm formal jeweils ein Hydrochinon-Anion und ein Hydrochinon, welche zusätzlich durch eine unsymmetrische Wasserstoffbrücke  $\text{O}^- \cdots (\text{H})\text{O}$  verbunden sind, und werden zusätzlich von zwei Dimethoxy-



ethanmolekülen zu einer insgesamt sechsfachen Koordination solvatisiert.

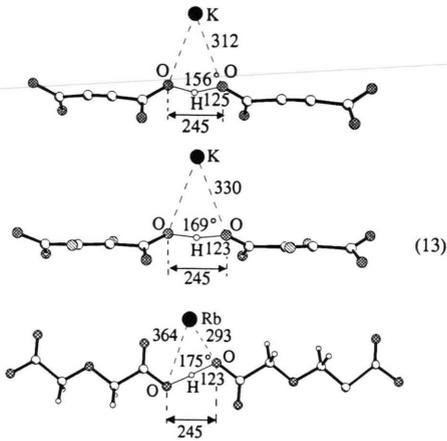
Eine Suche in der Cambridge Structural Database [9] (vgl. Exp. Teil) nach weiteren Metallüberkappten  $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ -Wasserstoffbrücken erbringt 81 Einträge, welche das gesuchte Fragment 105-mal enthalten und dessen Abstände  $\text{O} \cdots \text{O}$  die 246 pm langen des hier beschriebenen Natrium-2,5-bis(trimethylsilyl)-hydrochinons größtenteils weit überschreiten:



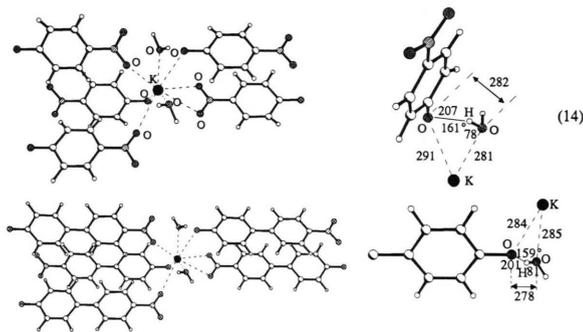
Die Kaliumsalze von Hydrogen-acetylendicarboxylat [22] und Hydrogen-difluorfumarat [23] sowie das Rubidiums Salz von Hydrogen-oxodiacetat [24] unterschreiten als einzige ermittelte Einträge in ihren symmetrischen  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken mit Abständen  $\text{O} \cdots \text{O}$  von 245 pm Länge (13) den 246 pm langen im 2,5-Bis(trimethylsilyl)-hydrochinon-dinatrium-Salz.

In 18 der gefundenen Fragmente wird die Metallüberkappte Brücke von zwei Wassermolekülen ausgebildet, 65 der ermittelten Brücken enthalten ein Wassermolekül und nur an 22 der überkappten Wasserstoffbrücken ist kein Wasser beteiligt.

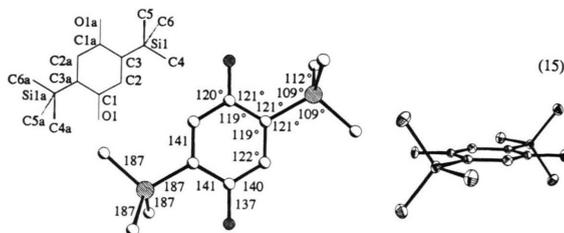
Eine zusätzliche CSD-Suche nach Metallüberkappten Phenolaten erbringt nur zwei Verbindun-



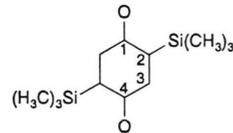
gen, Kalium-*p*-nitrophenolat-Monohydrat [25] und Kalium-4-(4-nitrophenyl)-phenolat-Monohydrat [26], deren Abstände O...O mit 278 und 282 pm den Wert von 246 pm im Natriumsalz des 2,5-Bis-(trimethylsilyl)-hydrochinons weit überschreiten und zusätzlich Wasser enthalten:



Im Kristallgitter (Abb. 2) befinden sich zwei unabhängige 2,5-Bis(trimethylsilyl)-hydrochinon-Anionen jeweils auf kristallographischen Inversionszentren. Ihre Strukturdaten sind innerhalb der Standardabweichung identisch und ihre thermischen 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide zeigen keinerlei Besonderheiten.



Die wichtigsten Bindungslängen und Winkel des 2,5-Bis(trimethylsilyl)-hydrochinon-Monoanions in seinem Natrium-bis(dimethoxyethan)-Salz  $[\text{MH}^\ominus(\text{Na}^\oplus\text{DME}_2)]$  sind denen von 2,5-Bis(trimethylsilyl)-hydrochinon  $\text{MH}_2$  [2] oder seinen Dioxan- oder DME-Addukten vergleichbar, unterscheiden sich jedoch gravierend von denen des 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzochinons M (Daten in pm und  $^\circ$ ):



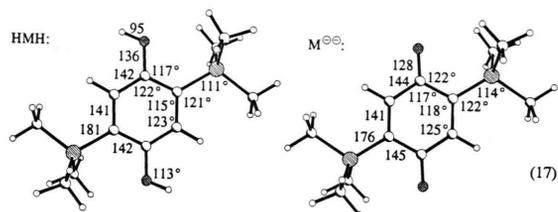
Verbindung	$d_{\text{C-O}}$	$d_{\text{C1-C2}}$	$d_{\text{C2-C3}}$	$d_{\text{C3-C4}}$	$\angle \text{C1}$	$\angle \text{C2}$	$\angle \text{C3}$
$[\text{MH}^\ominus(\text{Na}^\oplus\text{DME}_2)]_\infty$	137	140	141	141	119	119	123
M	123	149	135	146	121	115	124
$\text{MH}_2$	139	140	139	137	122	115	122
$\text{MH}_2 \times \text{Dioxan}$	138	139	140	140	121	116	122
$\text{MH}_2 \times \text{DME}$	139	140	140	139	122	116	122

Die Innenwinkel der Kohlenstoffsechsringe zeigen geringfügige Unterschiede: So ist der ipso-Winkel am Trimethylsilyl-Substitutionszentrum (16:  $\angle \text{C2}$ ) um 3 bis  $4^\circ$  aufgeweitet und der am Carbonyl-C-Zentrum (16:  $\angle \text{C1}$ ) auf  $119^\circ$  verengt. Das Chinon M weist eindeutig eine chinoid Molekülstruktur mit kurzer C–O-Bindung und C–C-Doppelbindungen (16: C3–C2) auf, während die Bindungslängen des Monoanions  $[\text{MH}^\ominus(\text{Na}^\oplus\text{DME}_2)]$  denen des Hydrochinons  $\text{MH}_2$  und seiner Solvate vergleichbar sind. Insgesamt aber erweist sich das *p*-Benzochinon-Gerüst – mit Ausnahme der eingangs hervorgehobenen Cyanin-Verzerrungen (1) und (2) – einmal mehr als wenig sensitiv für Molekül-Störungen [2].

Anschließend sei nochmals darauf hingewiesen, daß die beiden unabhängigen Anionen der gebildeten Polymerkette unterschiedliche Wasserstoffbrücken-Abstände  $\text{O}^\ominus \cdots \text{H}$  von 134 pm und  $\cdots \text{H} - \text{O}$  von nur 113 pm aufweisen (11): Eines der beiden unterschiedlichen Anionen besitzt zwei verlängerte Kontakte  $\text{O}^\ominus \cdots \text{H}$  und das andere zwei verkürzte  $\cdots \text{H} - \text{O}$ . Eine Entscheidung darüber, ob ein Chinhydrone-artiger Komplex aus Dianion und Neutralverbindung  $\{\text{M}^\ominus \cdots \text{HMH}\}_\infty$  vorliegt oder innerhalb der H-Brücken-Dynamik ein Addukt zweier Monoanionen  $\{\text{HM}^\ominus \cdots \text{HM}^\ominus\}_\infty$ , läßt sich anhand des Kristalldaten-Vergleiches (16) nicht

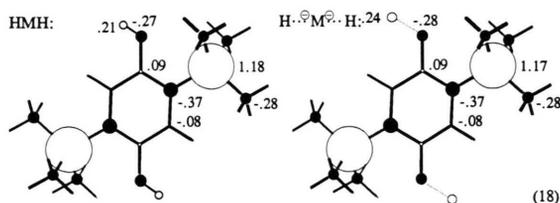
treffen. Ein gleiches gilt für die kürzlich strukturell charakterisierten Monokation-Salze protonierter Tetracyan-*p*-benzochinon-Dianionen  $[R_4N^{\oplus}MH]$ , bei denen auch anhand zusätzlicher IR- und Raman-spektroskopischer Untersuchungen zwischen Monoanion-Polymeren  $\{HM^{\ominus} \cdots HM^{\ominus}\}_{\infty}$  und Komplexen aus Hydrochinon und Dianion  $\{HMH \cdots M^{\ominus}\}_{\infty}$  nicht unterschieden werden kann [12].

Eine MNDO-Geometrieoptimierung [18] für 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon und sein Dianion führt zu vergleichbaren C–C-Bindungslängen. Geringfügige Unterschiede finden sich bei den Innenwinkeln der Sechsringe: So betragen die ipso-Winkel im Hydrochinon an den einzelnen Zentren  $122^{\circ}$  (C–OH),  $115^{\circ}$  (C–Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) und  $123^{\circ}$  (C–H), während für das Dianion Winkel von  $117^{\circ}$  (C–O<sup>⊖</sup>),  $118^{\circ}$  (C–Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) sowie  $125^{\circ}$  (C–H) berechnet werden. Der auffälligste Unterschied zwischen Neutralverbindung und ihrem Dianion zeigt sich in der C–O-Bindungslänge, welche im Hydrochinon 136 pm und im Dianion nur 128 pm beträgt. Die im 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon-natrium-bis(dimethoxyethan) gefundene C–O-Bindungslänge von 137 pm entspricht, wie schon aus dem Vergleich der experimentellen Strukturdaten hervorging (16), weitgehend der des ungeladenen Hydrochinons.

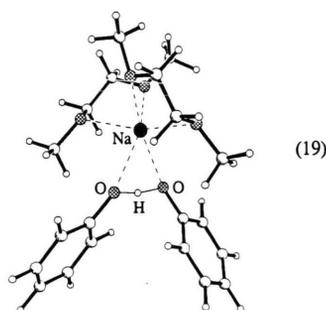


Eine MNDO-Ladungsdichteberechnung [18] für die beiden unabhängigen Moleküle mit jeweils zwei langen O<sup>⊖</sup>⋯H oder kurzen ⋯H–O-Brücken ausgehend jeweils von den, innerhalb der Standardabweichung übereinstimmenden Kristallstrukturdaten (15) liefert erwartungsgemäß nahezu identische Ladungsverteilungen.

Die Abschätzung der Solvatationsenthalpie des Metall-überkappten Komplexes (11) wird durch die unbekannte Ladungsverteilung (18) in den unendlichen Polymer-Strängen erschwert. Als Modellverbindung wird daher ein abgeschlossenes, neutrales System aus Phenol, Phenolat und solva-



tisiertem Natrium gewählt und als Koordinaten für die MNDO-Berechnung die Kristallstrukturdaten des 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon-natrium-bis(dimethoxyethan) mit ideal positionierten Wasserstoffen verwendet:



Die Bildungsenthalpie des betrachteten Modell-Komplexes (19) beträgt  $\Delta H_f^{MNDO} = -1166$  kJ·mol<sup>-1</sup> und ohne die solvatierenden Dimethoxyethan-Moleküle  $\Delta H_f^{MNDO} = -180$  kJ·mol<sup>-1</sup>. Die Bildungsenthalpie der Dimethoxyethanmoleküle wird zu  $\Delta H_f^{MNDO} = -339$  und  $-337$  kJ·mol<sup>-1</sup> berechnet. Nach  $\Delta H_f^{MNDO} = \Delta H_f(DME) + \Delta H_f(M^{\ominus}Na^{\oplus}) - \Delta H_f(M^{\ominus}Na^{\oplus}_{solv})$  ergibt sich eine Solvatationsenergie des Na<sup>⊕</sup> mit 2 DME von  $\Delta \Delta H_f^{MNDO} = -310$  kJ·mol<sup>-1</sup>.

## Experimenteller Teil

2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzochinon wird nach [13, 14] in folgenden fünf Syntheseschritten gewonnen:

2,5-Dibromhydrochinon [27]: Zu 11 g (100 mmol) Hydrochinon in 250 ml Eisessig wird unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 20,6 ml (200 mmol) Brom in 100 ml Eisessig so langsam zutropft, daß die Reaktionstemperatur 10 °C nicht übersteigt. Nach 12 h Stehen bei Raumtemperatur wird der entstandene gelb gefärbte Feststoff abfiltriert und bis zur neutralen Reaktion des Filtrates mit Wasser gewaschen. Umkristallisation aus Methanol liefert nach Trocknen bei 10<sup>-2</sup> mbar

20 g (75%) weißen Feststoff mit Schmp. 192 °C (Lit. [27] 189 °C).

*2,5-Dibrom-1,4-bis(trimethylsiloxy)-benzol* [14, 28]: 20 g (74,6 mmol) 2,5-Dibromhydrochinon werden in 300 ml wasserfreiem Toluol unter Argon zum Sieden erhitzt und innerhalb 1 h 58 ml (456,7 mmol) Trimethylchlorsilan in 25 ml Pyridin zugetropft. Nach 6 h Erhitzen unter Rückfluß wird bei 10<sup>-1</sup> mbar auf etwa die Hälfte eingengt, das ausgefallene Pyridiniumchlorid abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Umkristallisation aus *n*-Hexan ergibt 24 g (78%) weißen Feststoff mit Schmp. 58–59°.

Ber. C 34,96 H 4,98%,  
Gef. C 35,09 H 4,75%.

*2,5-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylsiloxy)-benzol* [14, 28]: 20 g (48,5 mmol) 2,5-Dibrom-1,4-bis(trimethylsiloxy)-benzol werden in 200 ml wasserfreiem Toluol unter Argon mit 5 g (217 mmol) Natrium versetzt. Es wird zum Sieden erhitzt, unter Rühren eine Lösung von 13 ml (102 mmol) Trimethylchlorsilan in 20 ml wasserfreiem Toluol innerhalb von 30 min zugetropft und das Reaktionsgemisch weitere 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird der entstandene blaue Feststoff unter Argon abfiltriert und das Filtrat bei 10<sup>-1</sup> mbar eingedampft und der Rückstand bei 10<sup>-2</sup> mbar getrocknet. Erhalten werden 7,33 g (40%) gelblich gefärbter Feststoff mit Schmp. 126 °C (Lit. [14] 125 °C) nach Umkristallisation aus Methanol.

Ber. C 54,22 H 9,61%,  
Gef. C 54,07 H 9,40%.

*2,5-Bis(trimethylsilyl)-hydrochinon* [14]: 3,5 g (8,8 mmol) 2,5-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylsiloxy)-benzol in 140 ml Dioxan werden mit 8,8 ml einer 6 M Salpetersäure versetzt, die Reaktionsmischung 30 min gerührt und anschließend 280 ml Wasser zugegeben. Die Reaktionslösung wird mit Chloroform extrahiert, die gesamte organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und bei 10<sup>-1</sup> mbar eingedampft. Umkristallisation aus *n*-Hexan liefert 1,2 g (47%) farblose Nadeln mit Schmp. 186 °C (Lit. [14] 187 °C).

Ber. C 56,64 H 8,72%,  
Gef. C 58,69 H 8,90%.

IR: 3410 cm<sup>-1</sup> (s) OH, 2960 cm<sup>-1</sup> (m) C–H, 1370 cm<sup>-1</sup> (s) O–H.

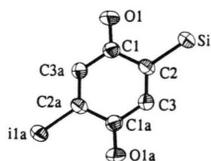
*2,5-Bis(trimethylsilyl)-p-benzochinon* [14]: Zu 2,5 g (10 mmol) 2,5-Bis(trimethylsilyl)-hydrochinon in 100 ml Toluol werden unter Rühren zunächst einige Gramm Natriumsulfat und anschlie-

ßend portionsweise 5 g (60 mmol) Silber(I)-oxid zugegeben. Nach 30 min Rühren bei R.T. wird filtriert, das orange gefärbte Filtrat bei 10<sup>-1</sup> mbar eingedampft und der orangefarbene Rückstand bei 10<sup>-2</sup> mbar und 120 °C Ölbadtemperatur sublimiert. Erhalten werden 1,2 g (45%) orangefarbenes Pulver mit Schmp. 186 °C (Lit. [14] 186 °C).

Ber. C 57,09 H 7,97%,  
Gef. C 57,39 H 8,07%.

IR: 3360 cm<sup>-1</sup> (w), 3020 cm<sup>-1</sup> (m), 2980 cm<sup>-1</sup> (m), 2900 cm<sup>-1</sup> (w) C–H; 1630 cm<sup>-1</sup> (s) C=O. Einkristalle mit geeignetem Reflexprofil lassen sich durch Abkühlen einer bei 30 °C gesättigten Lösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran erhalten.

*Kristallstrukturbestimmung*: C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, orange Nadeln, MG = 252,17, *a* = 679,4(1), *b* = 1075,4(1), *c* = 1059,0(1) pm, β = 94,63(1)°, *V* = 771,2 10<sup>6</sup>·pm<sup>3</sup>, (*T* = 293 K), ρ<sub>ber.</sub> = 1,087 g cm<sup>-3</sup>, monoklin, P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14), *Z* = 2, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, λ = 71,073 pm, μ = 0,22 mm<sup>-1</sup>. STOE AED II-Vierkreis-Diffraktometer, 1513 Reflexe im Bereich 3° < 2θ < 50° gemessen, davon 1309 unabhängige mit zur Verfeinerung verwendet. Strukturlösung mit direkten Methoden unter Verwendung der Differenz-Fouriertechnik (SHELXS-86), Strukturverfeinerung gegen F<sup>2</sup> (SHELXL-93). *R*1 = 0,0679 für 780 Fo > 4σ(Fo). *wR*2 = 0,1778 für 73 Parameter und 1309 Reflexe; *w* = 1/[σ<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + (0,1009·P)<sup>2</sup> + 0,0·P], GOOF = 0,960, Shift/Error ≤ 0,001, Restelektronendichte 0,27/–0,31 e/Å<sup>3</sup>. Die C- und O-Lagen werden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Eine Differenz-Fourier-Analyse läßt alle Wasserstoff-Positionen erkennen. Diese werden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. Die Auslenkungsparameter wurden für aromatische Wasserstoffe auf den 1,2-fachen, für Methyl-Wasserstoffe auf den 1,5-fachen Wert des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter des gebundenen Schweratoms gesetzt. Eine Librationsanalyse nach Trueblood/Schomaker [29] liefert folgende korrigierte Bindungslängen (RG = 0,069):



Bindung	Δ (pm)	d <sub>XY</sub> (pm)
C1 O1	0,9	124,1
Si1 C2	0,5	187,4
C1 C2	0,1	150,2
C3 C2	0,9	136,1
C1 C3A	0,4	146,3

*Kristallisationsversuch von Lithium-2,5-bis(trimethylsilyl)-p-benzosemichinon*: 10 mg (1,5 mmol) Lithium-Granulat und 380 mg (1,5 ml) 2,5-Bis(trimethylsilyl)-p-benzochinon werden in ein

Schlenk-Gefäß eingewogen, etwa 20 ml Dimethoxyethan einkondensiert und dieses mehrere Sekunden ultrabeschallt [7]. Nach 2 h hat sich zunächst orangefarbene Lösung dunkelbraun gefärbt und nach zwei Wochen ein brauner Schlamm am Boden des Schlenk-Gefäßes abgeschieden. Die Lösung zeigt ein ESR-Signal. Der amorphe Feststoff wird unter Argon über eine Glasfritte filtriert und das Filtrat mit *n*-Hexan überschichtet; erneut fällt ein feines, braunes Pulver aus.

**Kristallisationsversuch von Natrium-2,5-bis(trimethylsilyl)-*p*-benzosemichinon:** Aus 33,9 mg (1,47 mmol) Natrium wird in einem Schlenk-Gefäß mit einem Heißluftfön ein Metallspiegel erzeugt, nach dem Abkühlen werden unter Argon 372 mg (1,47 mmol) 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzochinon zugefügt und 20 ml Tetrahydrofuran einkondensiert. Die orangefarbene Chinon-Lösung verfärbt sich nach wenigen Minuten über grüngelb fluoreszierend nach grün-braun. Nach zwei Tagen hat der Metallspiegel abreagiert und es läßt sich ein ESR-Signal registrieren. Aus der THF-Lösung fällt nach Überschichten mit *n*-Hexan ein braunes Pulver aus, welches nach Festkörper-ESR-Messung paramagnetisch ist. Eine Umkristallisation des Niederschlages gelingt nicht.

**Natrium-2,5-bis(trimethylsilyl)-hydrochinon-bis(dimethoxyethan):** In einem ausgeheizten Schlenk-Gefäß werden 70 mg (3 mmol) Natriummetall bei  $10^{-3}$  mbar und  $300^\circ\text{C}$  an die Glaswand destilliert und unter Argon 260 mg (1 mmol) 2,5-Bis(trimethylsilyl)-hydrochinon und 20 ml wasserfreies Dimethoxyethan zugefügt. In dem, mit einem Quecksilberüberdruck-Ventil verschlossenen Gefäß beginnen sich nach zwei Tagen Stehen bei R.T. hellgelbe Kristalle mit geeignetem Reflexprofil abzuschneiden.

#### Kristallstrukturbestimmung:

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Si}_2\text{Na} \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ , transparente, hellgelbe Blöcke, Kristallgröße:  $0,2 \times 0,2 \times 0,3$  mm,  $M_G = 456,70$ ,  $a = 1043,3(2)$ ,  $b = 1394,8(4)$ ,  $c = 1871,8(4)$  pm,  $\beta = 105,31^\circ$ ,  $V = 2627,17 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, ( $T = 100 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ),  $\rho_{\text{ber}} = 1,155$  g cm<sup>-3</sup>, monoklin  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $Z = 4$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71,073$  pm,  $\mu = 0,17$  mm<sup>-1</sup>. Siemens-AED II-Vierkreis-Diffraktometer, 5115 Reflexe im Bereich  $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$ , davon 4615 unabhängige und 4376 unabhängige mit  $I < 0,5\sigma(I)$ . Strukturlösung mit direkten Methoden unter Verwendung der Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PLUS).  $R = 0,0458$ ,  $R_w = 0,0378$  für 427 Parameter;  $w = 1/(\sigma^2(F) + 0,0004 F^2)$ , GOOF = 1,265, Shift/Error  $\leq 0,001$ , Restelektronendichte  $0,36/-0,27$  e/Å<sup>3</sup>. Die Schweratome werden anisotrop verfeinert und eine Differenz-Fourier-Analyse nur mit ihren

Lagen läßt alle Wasserstoffpositionen erkennen, welche anschließend isotrop verfeinert werden\*.

MNDO- [18], AM1- [20] und PM3-Berechnungen [17] sind mit dem Programm AMPAC/SCAMP von M. J. S. Dewar und T. Clark (Universität Erlangen) auf der IBM RISC 6000-320 des Arbeitskreises durchgeführt worden. Ladungsdichteberechnungen werden ausgehend von den Kristallstrukturdaten mit idealisierten C-H-Bindungslängen von 109 pm durchgeführt.

**CSD-Recherchen** [9]: Für die Suche nach Metall-überkappten Wasserstoffbrücken werden zunächst alle Strukturen mit einer Hydroxy-Funktion und jeweils einem Metall der 1., 2. oder 3. Hauptgruppe ermittelt. (Anzumerken sei hier, daß nur Einträge, deren Wasserstoffkoordinaten hinterlegt sind, erfaßt werden) und mit einer GSTAT-89-Fragment-Suche gefundenen Einträge auf die gewünschte Anordnung der Atome hin untersucht. Für Sauerstoff wird ein Radius von 170 pm angenommen. Für die Metalle werden folgende Radien [pm] verwendet: Li 130, Na 150, K 180, Rb 220, Cs 240, Be 130, Mg 150, Ca 180, Sr 220, Ba 240, Al 150, Ga 180, In 200 und Tl 220. Der O...O-Kontaktabstand wird auf einen Bereich zwischen 220 und 340 pm eingeschränkt, der O-H-O-Winkel wird auf 150 bis  $180^\circ$  festgesetzt. Die meisten der untersuchten Verbindungen enthalten identische Fragmente mehrfach und werden daher von Hand sortiert und gleiche Treffer nur einmal in die Statistik aufgenommen. Die im Programm GSTAT-89 vorhandene Option NOO, welche identische Fragmente ausschließt, funktioniert zur Zeit noch nicht fehlerfrei (vgl. Manual Part II, S. 43) und führt daher zu verfälschten Ergebnissen. Für die Suche nach wasserhaltigen und wasserfreien Brücken wird die Suchroutine entsprechend geändert und die Resultate mit den zuvor erhaltenen Fragmenten verglichen. Für die Gruppe der Phenolate wird entsprechend verfahren.

#### Dank

Unsere Untersuchungen sind von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Adolf-Messer-Stiftung gefördert worden.

\* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58812, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] 61. Mitteilung: H. Bock, S. Nick, C. Näther, W. Bensch, *Chem. Eur. J.*, im Druck.
- [2] Teil der Dissertation S. Nick, Universität Frankfurt (1994).
- [3] Vgl. hierzu H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Hermann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupele, B. Solouki, *Angew. Chem.* **104**, 564 (1992); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 550 (1992).
- [4] S. Kulpe, *J. Prakt. Chem.* **316**, 353 (1974).
- [5] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **103**, 1194 (1991); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 1180 (1991).
- [6] H. Bock, A. John, M. Kleine, C. Näther, J. W. Bats, *Z. Naturforsch.* **49b**, 529 (1994).
- [7] H. Bock, H.-F. Hermann, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* **100**, 1125 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 1067 (1988).
- [8] Vgl. z.B. auch a) G. Zanotti, A. Del Pra, R. Bozio, *Acta Crystallogr. Sektion B* **38**, 1225 (1992);  
b) A. Marzotti, D. A. Clemente, L. Pasimeni, *J. Cryst. Spectrosc.* **18**, 545 (1988);  
c) M. Konno, H. Kobayashi, F. Marumo, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 1987 (1973).
- [9] F. H. Allen, J. E. Davis, J. J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C. F. Macrae, E. M. Mitchell, G. F. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson, *J. Chem. Info. Comp. Sci.* **31**, 187 (1991).
- [10] a) E. Krogh Andersen, I. G. Krogh Andersen, *Acta Crystallogr. Sektion B* **31**, 379 (1975);  
b) E. Krogh Andersen, *Acta Crystallogr.* **22**, 201 (1967);  
c) Z. G. Aliev, S. I. Kondrat'ev, L. O. Atovmyan, M. L. Khidekel, V. V. Karpov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 487 (1981);  
d) C. Robl und A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **41b**, 1495 (1986);  
e) C. Robl, *Mater. Res. Bull.* **22**, 1395 (1987);  
f) J. A. Kanters, A. Schouten, A. J. M. Dijsenbergh, T. Glowiak, Z. Malarski, L. Sobczyk, E. Grech, *Acta Crystallogr. Sektion C* **47**, 2148 (1991);  
g) J. M. Williams, S. W. Peterson, *Acta Crystallogr. Sektion A* **25**, 113 (1969);  
h) C. Robl, *Z. Naturforsch.* **42b**, 972 (1987).
- [11] a) T. Uechi, H. Yamaguchi, I. Ueda, K. Yasukouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 3483 (1980);  
b) M. Valderrama, M. Scotti, R. Ganz, L. A. Oro, F. J. Lahoz, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Organomet. Chem.* **288**, 97 (1985);  
c) J. S. Miller, D. A. Dixon, *Science* **235**, 871 (1991).
- [12] C. Vasquez, J. C. Calabrese, D. A. Dixon, J. S. Miller, *J. Org. Chem.* **58**, 65 (1993).
- [13] Diplomarbeit S. Nick, Universität Frankfurt (1989).
- [14] Dissertation H. Alt, Universität München 1969; vgl. H. Bock, H. Alt, *Angew. Chem.* **79**, 932 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 941 (1967).
- [15] Zu ESR/ENDOR-Untersuchungen an Kontaktionenpaaren und -tripeln vgl. z.B. a) Dissertation P. Hänel, Universität Frankfurt (1987);  
b) H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammel, P. Hänel, B. Hierholzer, U. Lechner-Knoblauch, H. P. Wolf in *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry* (Hrsg. H. Sakurai), Horwood Lim., Chichester 1985, S. 45f.;  
c) H. Bock, *Angew. Chem.* **101**, 1659 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 1627 (1989) sowie Lit. zit.
- [16] Vgl. z.B. J. Q. Chambers in: *The Chemistry of Quinoid Compounds* (Hrsg. S. Patai) Wiley, London 1974, S. 737f. sowie auch [3].
- [17] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **10**, 209 (1989).
- [18] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
- [19] Vgl. hierzu *Structure Correlation* (Hrsg. H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz), Vol. 2, Anhang A, VCH Verlag, Weinheim (1994).
- [20] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985) sowie M. J. S. Dewar, *J. Coaxian, Organometallics* **6**, 1486 (1987).
- [21] H. Bock, J. Meuret, J. W. Bats, Z. Havlas, *Z. Naturforsch.* **49b**, 288 (1994).
- [22] I. Leban, L. Golic, J. C. Speakman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**, 703 (1973).
- [23] R. Mattes, D. Gohler, *J. Mol. Struct.* **68**, 59 (1980).
- [24] J. Albertson, I. Grenthe, *Acta Crystallogr. Sektion B* **29**, 2751 (1973).
- [25] T. M. Krygowski, I. Turowska-Tyrk, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **55**, 165 (1990).
- [26] W. Haase, H. Paulus, A. Walz, C. Frischkorn, D. Unterlugauer, *Acta Crystallogr. Sektion C* **47**, 1541 (1991).
- [27] E. Sarauw, *Liebigs Ann.* **209**, 108 (1881).
- [28] G. D. Cooper, *J. Org. Chem.* **26**, 925, 4171 (1961).
- [29] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sektion B* **24**, 63 (1968).