

# Strukturen sterisch überfüllter Moleküle, 39 [1, 2]

## Einkristall- und Gasphasen-Strukturen von 1,4-Bis(trimethylsiloxy)benzol

Structures of Sterically Overcrowded Molecules 39 [1, 2]

Single Crystal and Gas Phase Structures of 1,4-Bis(trimethylsiloxy)benzene

H. Bock<sup>a\*</sup>, J. Meuret<sup>a</sup>, J. W. Bats<sup>a</sup>, Z. Havlas<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Chemische Institute der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt

<sup>b</sup> Institut für Organische Chemie und Biochemie der Tschechischen Akademie der Wissenschaften, Flemingovo Nam 2, CZ 16610 Prag, Tschechische Republik

Z. Naturforsch. **49b**, 288–296 (1994); eingegangen am 1. Oktober 1993

Sterically Overcrowded Organosilicon Molecules, Single Crystal Structure, Photoelectron Spectroscopy, Quantum Chemical Calculations

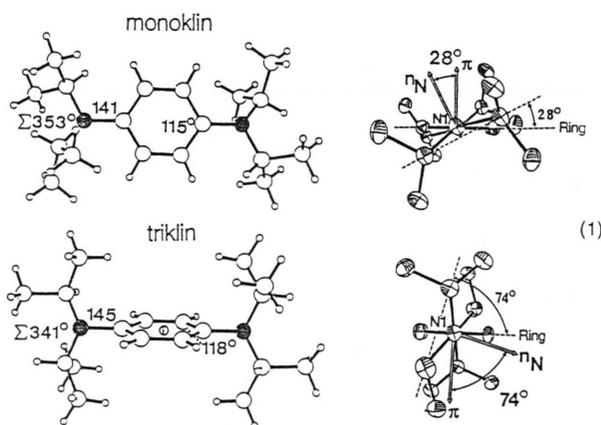
1,4-Bis(trimethylsiloxy)benzene has been crystallized both by vacuum sublimation and from *n*-heptane solution, which each yielded colourless plates with identical monoclinic unit cell dimensions ( $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ). The conformation of  $C_1$  symmetry shows the two  $(H_3C)_3SiO$ -substituents to be conrotationally twisted around the  $O-(C_6H_4)-O$  axis by dihedral angles of  $\pm 60^\circ$ . According to the photoelectron spectroscopic ionisation pattern and its Koopmans' assignment,  $IE_n^V = -\epsilon_j^{AM1}$ , by AM1 eigenvalues, the gas phase structure should also be of  $C_1$  symmetry. The results of geometry-optimized MNDO, AM1 or PM3 calculations for the monosubstituted derivative  $H_3C_6-OSi(CH_3)_3$  are compared with respect to the quality of their fit to the measured data.

### Ausgangspunkt: Molekülkonformationen sterisch überfüllter 1,4-Benzol-Derivate

Organische Verbindungen können unter verschiedenartigen Bedingungen in polymorphen Modifikationen [3–5] kristallisieren, deren Gitterenergien sich bis zu etwa  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  unterscheiden. Diese Energiedifferenz kann in der Reihenfolge zunehmender Enthalpiebeiträge  $\Delta H_f$  Änderungen der Torsionswinkel  $<$  Bindungswinkel  $<$  Bindungslängen bewirken [3] und liefert daher interessante Informationen zur Moleküldynamik.

Vor kurzem ist es gelungen, Einkristalle monokliner und trikliner Modifikationen des sterisch überfüllten Tetraisopropyl-*p*-phenylendiamins zu züchten, deren Strukturanalysen (1) folgende Unterschiede aufzeigen:

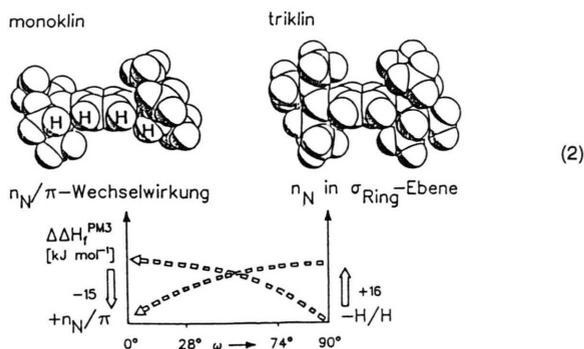
Im monoklin kristallisierenden Konformer sind die Achsen der N-Elektronenpaare aus denen des  $\pi$ -Systems senkrecht zur Sechsringebene um Diederwinkel von jeweils  $28^\circ$  ausgelenkt, so daß entsprechend der Winkelabhängigkeit ( $\cos^2(28^\circ) = 0,78$ ) eine etwa zehnfach stärkere  $n_N/\pi$ -Delokalisa-



tion als im triklin kristallisierenden mit Diederwinkeln von  $74^\circ$  ( $\cos^2(74^\circ) = 0,08$ ) ermöglicht wird. Die durch die verschiedenartigen Gitterpackungen veränderten Effekte der Diisopropylamino-Donorsubstituenten führen zu signifikanten Strukturänderungen: Die  $NC_3$ -Pyramiden werden um  $14^\circ$  auf  $353^\circ$  eingeebnet, die  $NC_{Ring}$ -Bindungen um 4 pm auf 141 pm verkürzt und die ipso-Winkel an den substituierten Ringzentren um  $3^\circ$  auf  $115^\circ$  verringert [8]. Nach PM3-Energiehyperflächen-Berechnungen ist in Tetraisopropyl-*p*-phenylendiamin die Rotation der voluminösen  $(H_3C)_2N$ -Sub-

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Bock.

stituenten um die  $\text{NC}_{\text{Ring}}$ -Bindungen wegen deren Überlappung mit den *ortho*-Ringwasserstoffen (Van der Waals-Radius  $r^{\text{vdW}}_{\text{H}} \approx 120 \text{ pm}$  [8]) nur unter Verformung der Isopropyl-Gruppen möglich. Die mit der Verdrehung  $\omega \rightarrow 90^\circ$  anwachsende vierfache H/H-Abstoßung kompensiert somit zunehmend die bei einem Diederwinkel  $\omega = 0^\circ$  maximale Stabilisierung durch  $n_{\text{N}}/\pi$ -Delokalisation [7]:

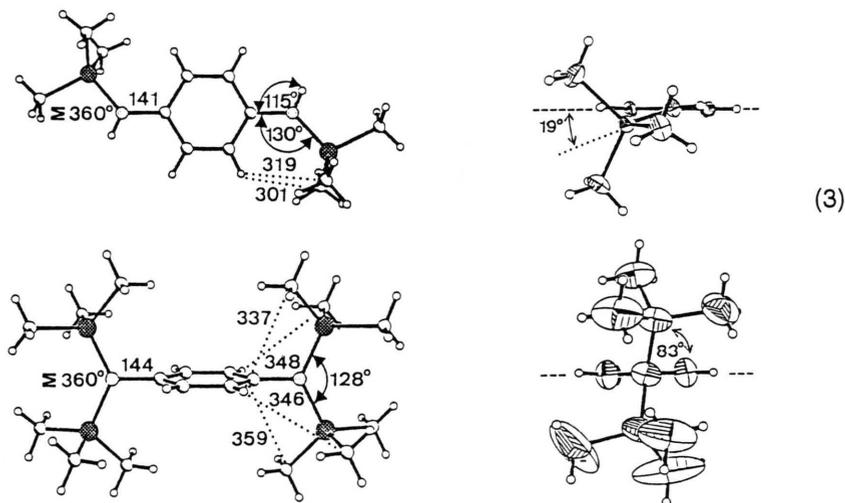


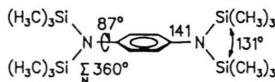
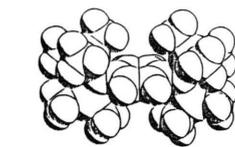
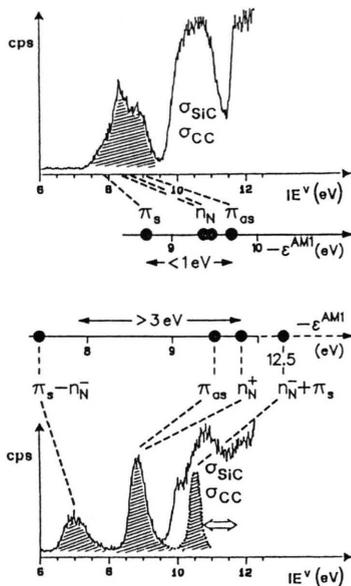
Hiermit übereinstimmend werden ausgehend von den experimentellen Molekülstrukturdaten für die monoklin und triklin kristallisierenden Konformere von Tetraisopropyl-*p*-phenylendiamin (1) nahezu identische Bildungsenthalpien berechnet (2) [7].

*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)- und *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamine werden durch ihre voluminösen  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Substituenten, welche van der Waals-Radien von 380 pm (!) aufweisen

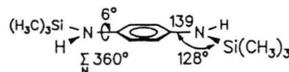
[8], räumlich unterschiedlich überfüllt und ihre Einkristallstrukturen (3) zeigen daher gleichfalls charakteristische Unterschiede [1, 9]:

Im *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-Derivat stehen die N-Elektronenpaare der planaren  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ JHN-Substituenten vom *p*-Typ zwar noch angenähert senkrecht auf der Sechsring-Ebene, jedoch deuten sowohl die gauche-Anordnung von zwei der Methylgruppen zu den *ortho*-Ringwasserstoffen als auch der auf  $130^\circ$  aufgeweitete Bindungswinkel  $\angle \text{CNSi}$  eine räumliche Überfüllung an. In *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin werden die N-Elektronenpaare der ebenfalls planaren  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ N-Gruppen durch die H/H-Abstoßung zwischen den nunmehr insgesamt 12 peripheren Methylresten und den *ortho*-Ringwasserstoffen in die Sechsring-Ebene gedrückt, so daß sich infolge der hierdurch abgeschalteten  $n_{\text{N}}/\pi$ -Wechselwirkung die NC-Bindungen um 3 pm verlängern [1, 9]. Die verschiedenartigen Molekülkonformationen (3) lassen sich durch Zuordnung der photoelektronen-spektroskopischen Ionisationsmuster anhand geometrie-optimierter MNDO-Berechnungen (4) auch für die Gasphase nachweisen [1, 9]: Die verschiedenen großen  $n_{\text{N}}/\pi$ -Aufspaltungen von  $< 1 \text{ eV}$  für das tetrasubstituierte und von  $> 3 \text{ eV}$  für das disubstituierte *p*-Phenylendiamin erklären zugleich, warum in das Sechsring- $\pi$ -System des Moleküls  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ , welches infolge der verdrehten  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}_2\text{N}$ -Donatorsubstituenten weniger elektronenreich ist, reduktiv ein Elektron



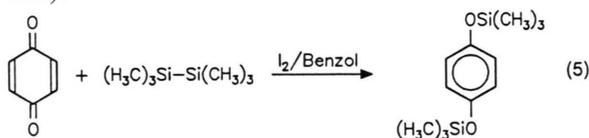


(4)



zu einem Wurster's Blau-Radikalanion eingelagert werden kann [1, 9].

Auf der Suche nach weiteren räumlich überfüllten Molekülen des gleichen Verbindungstyps (1) und (3), von denen gegebenenfalls Kristalle polymorpher Modifikationen gezüchtet werden könnten, haben wir 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol durch reduktive Silylierung von *p*-Benzochinon mit Hexamethyldisilan in Benzol unter Zusatz katalytischer Mengen Iod dargestellt [10] (vgl. Exp. Teil):



Zur Auswahl von 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol trug bei, daß seine beiden niedrigsten, die  $\pi_s/\pi_{as}$ -Aufspaltung widerspiegelnden Ionisierungsenergien mit  $\Delta IE_{1,2}^V = 1,15$  eV [11] eine geringere Differenz aufweisen als Hydrochinon-dimethylether mit  $\Delta IE_{1,2}^V = 1,35$  eV [12]. Auch hier ist daher eine Überlappung der  $(H_3C)_3SiO$ -Wirkungsradien mit denen der benachbarten *ortho*-Ringwasserstoffe und demzufolge Verdrillung der Substituenten um die Achse  $-OC_6H_4O-$  zu vermuten. Die durch  $^{29}Si$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren charakterisierte Verbindung [13], wird nach cyclovoltammetrischen Messungen bei 1.10V irreversibel zu *p*-Benzochinon oxidiert [14].

### Einkristallstruktur-Bestimmungen von 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol

Die Einkristallzüchtung farbloser Blättchen von 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol gelingt sowohl durch langsame Sublimation bei  $10^{-2}$  mbar als auch durch langsames Abkühlen einer gesättigten *n*-Heptan-Lösung (vgl. Exp. Teil). Trotz der so unterschiedlichen Züchtungsbedingungen [3–7] weisen beide Kristallproben jedoch identische Gitterkonstanten ihrer monoklinen Elementarzelle der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$  Molekülen auf (Abb. 1:A). Die kürzesten intermolekularen Abstände  $C(H) \cdots (H)C$  zwischen zwei Methylgruppen betragen 382 pm und zwischen Methylgruppe und Sechsring-C-Zentrum 380 pm.

1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol weist im Kristall  $C_1$ -Symmetrie auf und seine Konformation (Abb. 1:B und C) unterscheidet sich von denen der  $N,N'$ -trimethylsilyl-substituierten *p*-Phenylen-diamine (3): Die  $(H_3C)_3Si$ -Gruppen sind mit Diederwinkeln  $\omega(SiO-CC)$  von  $60^\circ$  und  $59^\circ$  (Tab. I) aus der Ringebene ausgelenkt (Abb. 1:C). Ein vergleichbarer Diederwinkel  $\omega(SiO-C_6) = 68^\circ$  ist für Phenylsilylether  $H_5C_6-O-SiH_3$  in der Gasphase – allerdings mit geringer, einem *R*-Wert von etwa 0,12 entsprechender Genauigkeit [15] – bestimmt worden. In 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol führt die Verdrillung um die OC-Achsen zu Abständen  $C(H) \cdots H_{ortho}$  zwischen den Methyl-C-Zentren C8

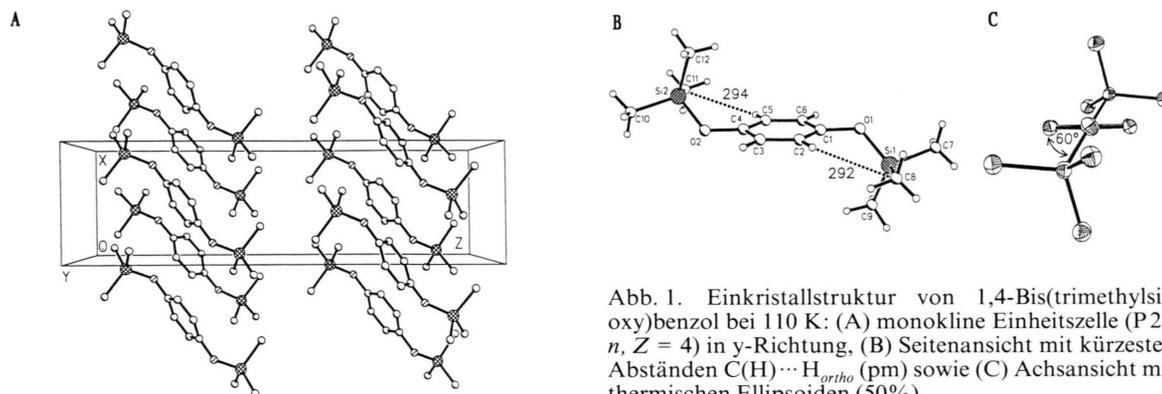


Abb. 1. Einkristallstruktur von 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol bei 110 K: (A) monokline Einheitszelle ( $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ) in  $y$ -Richtung, (B) Seitenansicht mit kürzesten Abständen  $C(H) \cdots H_{ortho}$  (pm) sowie (C) Achsansicht mit thermischen Ellipsoiden (50%).

## Bindungslängen

C(1)–C(2)	138,5(3)	Si(1)–O(1)	166,7(1)
C(1)–C(6)	138,6(3)	Si(2)–O(2)	166,7(1)
C(2)–C(3)	138,7(3)	Si(1)–C(7)	184,8(2)
C(3)–C(4)	138,4(3)	Si(1)–C(8)	185,5(2)
C(4)–C(5)	138,9(3)	Si(1)–C(9)	185,0(2)
C(5)–C(6)	138,7(3)	Si(2)–C(10)	184,9(2)
C(1)–O(1)	138,4(2)	Si(2)–C(11)	185,3(2)
C(4)–O(2)	138,2(2)	Si(2)–C(12)	185,0(2)

## Bindungswinkel

C(2)–C(1)–C(6)	119,6(2)	O(1)–Si(1)–C(7)	104,3(1)
C(1)–C(2)–C(3)	120,2(2)	O(1)–Si(1)–C(8)	112,3(1)
C(2)–C(3)–C(4)	120,3(2)	O(1)–Si(1)–C(9)	108,4(1)
C(3)–C(4)–C(5)	119,6(2)	O(2)–Si(2)–C(10)	104,0(1)
C(4)–C(5)–C(6)	120,1(2)	O(2)–Si(2)–C(11)	111,8(1)
C(1)–C(6)–C(5)	120,2(2)	O(2)–Si(2)–C(12)	108,8(1)
O(1)–C(1)–C(2)	121,5(2)	C(7)–Si(1)–C(8)	109,3(1)
O(1)–C(1)–C(6)	118,8(2)	C(7)–Si(1)–C(9)	112,1(1)
O(2)–C(4)–C(3)	118,8(2)	C(8)–Si(1)–C(9)	110,3(1)
O(2)–C(4)–C(5)	121,6(2)	C(10)–Si(2)–C(11)	109,8(1)
C(1)–O(1)–Si(1)	126,1(1)	C(10)–Si(2)–C(12)	112,0(1)
C(4)–O(2)–Si(2)	126,7(1)	C(11)–Si(2)–C(12)	110,3(1)

## Torsionswinkel

Si(1)–O(1)–C(1)–C(2)	59,8(0,2)	C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	– 0,8(0,3)
Si(1)–O(1)–C(1)–C(6)	– 122,9(0,2)	C(4)–C(5)–C(6)–C(1)	0,4(0,3)
Si(2)–O(2)–C(4)–C(3)	123,9(0,2)	C(2)–C(1)–C(6)–C(5)	0,0(0,4)
Si(2)–O(2)–C(4)–C(5)	– 58,9(0,2)	C(6)–C(1)–C(2)–C(3)	– 0,1(0,3)
O(1)–C(1)–C(2)–C(3)	177,2(0,2)	C(7)–Si(1)–O(1)–C(1)	166,6(0,2)
O(1)–C(1)–C(6)–C(5)	– 177,4(0,2)	C(8)–Si(1)–O(1)–C(1)	– 75,1(0,2)
O(2)–C(4)–C(3)–C(2)	178,0(0,2)	C(9)–Si(1)–O(1)–C(1)	46,9(0,2)
O(2)–C(4)–C(5)–C(6)	– 178,0(0,2)	C(10)–Si(2)–O(2)–C(4)	– 166,9(0,2)
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	– 0,3(0,3)	C(11)–Si(2)–O(2)–C(4)	74,7(0,2)
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	0,7(0,3)	C(12)–Si(2)–O(2)–C(4)	– 47,4(0,2)

Tab. I. Ausgewählte Bindungslängen (pm) sowie Bindungs- und Torsionswinkel ( $^{\circ}$ ) von 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol.

oder C11 und den nächstbenachbarten *ortho*-Ringwasserstoffen von 292 oder 294 pm (Abb. 1: B), welche die van der Waals-Radiensumme  $r_{\text{vdW}}^{\text{CH}_3} + r_{\text{vdW}}^{\text{H}} = 200 + 120 = 320$  pm [8] um etwa 9% unterschreiten.

Die ipso-Winkel im planaren Benzolring ( $\Sigma \sphericalangle \text{CCC} = 720^\circ$ ) betragen jeweils  $120^\circ$  (Tab. I) und lassen daher für die  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}$ -Substituenten weder Donor- noch Akzeptorwirkung erkennen [8]. Die Winkel  $\sphericalangle \text{SiOC} = 126^\circ$  oder  $127^\circ$  sind gegenüber denen von  $121^\circ$  in Phenylsilylether [15] oder  $123^\circ$  in Trimethylmethoxysilan [16] aufgeweitet (vgl. [17]). Die restlichen Winkel (Tab. I) entsprechen meist der Erwartung, lediglich  $\sphericalangle \text{O1Si1C7}$  und  $\sphericalangle \text{O2Si2C10}$  unterschreiten mit jeweils  $104^\circ$  den Tetraederwert signifikant. Auch die meisten Bindungslängen liegen innerhalb üblicher Bereiche: So C=C zwischen 138–139 pm [18], C–O 138 pm (vgl. 1,4-Hydrochinon [19]), Si–O mit 167 pm innerhalb 160–170 pm [15–17, 20] und Si–C zwischen 185–186 pm [17].

Die Struktur von 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol (Abb. 1) bietet insgesamt eine interessante Ergänzung sowohl zur eingeebneten des zweifach trimethylsilyl-substituierten *p*-Phenylendiamins, als auch zur stärker verdrillten des vierfach substituierten (3). Die im Kristall bestimmten Diederwinkel von  $60^\circ$  (Tab. I) legen jedoch nahe, daß weder die  $n_{\text{O}}/\pi$ -Wechselwirkungen noch die H/H-Abstoßungen strukturbestimmend sind und daher die Barriere für eine Rotation um die O–C<sub>Ring</sub>-Bindungsachsen möglicherweise gering ist.

### He(I)-Photoelektronen-Spektrum von 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol und seine Zuordnung

Das bereits literaturbekannte [11, 21] He(I)–PE-Spektrum von 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol (Abb. 2) wird mit einem Hochleistungs-Spektrometer (Exp. Teil) erneut registriert. Es zeigt zwei Einzelbanden mit Maxima bei 7.96 und 9.19 eV, sowie Bereiche 9.8–12.0 und 12.3–16 eV zahlreicher überlappender Banden. Erwartet werden für das Molekül  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}_2$  im He(I)-Meßbereich etwa 30 Ionisierungen in Radikalkationzustände mit  $(n_{\text{pE}} + 1 s_{\text{H}} + 3 s_{\text{Si}})$ -Anteilen.

Eine qualitative Zuordnung [11] des PE-Spektrums von 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol (Abb. 2) in Analogie zu dem des 1,4-Dimethoxybenzols [12, 22] weist dem Radikalkation-Grundzustand

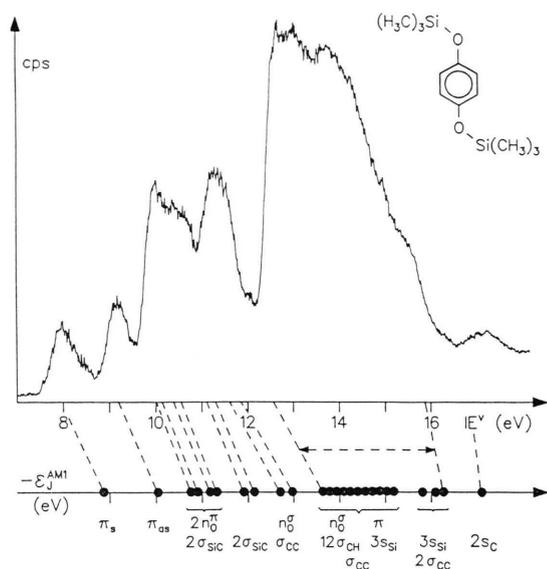
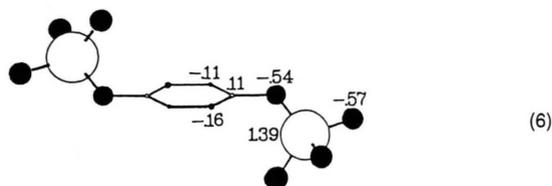


Abb. 2. He(I)–PE-Spektrum von 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol bei Raumtemperatur mit Koopmans'-Zuordnung durch AM 1-Eigenwerte.

überwiegende  $\pi_s$ -Anteile und der zweiten Bande die  $\pi_{\text{as}}$ -Ionisierung zu; die  $\sigma_{\text{SiC}}$ -Zustände sollten im Bandenkomplex zwischen 9.8 und 12.0 eV liegen [21]. Eine AM 1-Rechnung [23, 24] ausgehend von den Kristallstruktur-Koordinaten liefert für den He(I)-Meßbereich 30 Eigenwerte und damit nach Koopmans'-Korrelation,  $\text{IE}_n^{\text{V}} = -\epsilon^{\text{AM1}}_J$ , als näherungsweise Zuordnung (Abb. 2): Die erste vertikale Ionisierung  $\text{IE}_1^{\text{V}} = 7.96$  eV sollte einen Radikalkation-Grundzustand mit dominantem  $\pi_s$ -Anteil erzeugen und trotz der Molekülkonformation mit Diederwinkeln  $\omega(\text{SiO}-\text{C}_6) = 59^\circ$  und  $60^\circ$  (Tab. I) durch  $(\pi_s-n_{\text{O}}^\sigma)$ -Delokalisation der positiven Ladung relativ zu dem von Benzol um  $-1.29$  eV erniedrigt sein. Hierbei ist einschränkend auf die bei Molekülen mit  $\text{C}_1$ -Symmetrie entfallende Definition von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Zuständen hinzuweisen. Trotzdem bleibt die zweite Ionisierungsenergie  $\text{IE}_2^{\text{V}} = 9.19$  eV in den ersten angeregten Radikalkationzustand vom  $\pi_{\text{as}}$ -Typ, welcher eine lokale Knotenebene durch die Substitutionszentren enthält, mit einem Unterschied von nur  $\sim 0.06$  eV gegenüber Benzol [25] nahezu unverändert. Im Bereich 9.8–12.0 eV sollten sich nach den AM 1-Eigenwerten insgesamt vier  $\sigma_{\text{SiC}}$ -, zwei  $n_{\text{O}}^\pi$ -, eine  $\sigma_{\text{CC}}$ - und eine  $n_{\text{O}}^\sigma$ -Ionisierung zu dem Bandenkomplex mit Maxima bei 10.0 eV und 11.3 eV überlagern. Der Hügel

überlappender Ionisationsbanden zwischen 12.3 und 16.0 eV sowie die Spitze in seiner höherenergetischen Flanke bei 17.18 eV müßten die von der AM1-Rechnung vorausgesagten 20 Radikalkationzustände enthalten, welche wegen der  $C_1$ -Molekülsymmetrie mit Vorbehalt als je einer vom  $n_O^{\sigma}$ - und  $\pi_{\text{Benzol}}$ -Typ sowie vier  $\sigma_{\text{CC}}$ , 12  $\sigma_{\text{CH}}$ - und zwei  $3s_{\text{Si}}$ -dominierten zugeordnet werden. Ein Vergleich der Bandenintensitäten mit den berechneten Eigenwert-Verhältnissen (Abb. 2) führt zu zufriedenstellender Übereinstimmung und würde daher, sofern die Annahme nur einer Vorzugskonformation in der Gasphase berechtigt wäre [26], die vorstehende Koopmans'-Zuordnung des PE-Spektrums stützen.

Die zusätzlich und ebenfalls von den Strukturkoordinaten ausgehend berechnete AM1-Ladungsverteilung von 1,4-Bis(trimethylsiloxy)benzol ist der entsprechenden von N,N'-Bis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin [9] ähnlich:



Trotz der von der AM1-Parametrisierung übertriebenen Ladungsalternanz und der hohen effektiven Kernladung  $Z_{\text{eff}}(\text{O})$  wird für das trimethylsilyl-substituierte Sauerstoff-Zentrum erneut [29] eine relativ geringe negative Partiaalladung vorausgesagt. Abschließend ist einschränkend anzumerken, daß eine vollständig geometrieoptimierte AM1-Rechnung für 1,4-Bis(trimethylsiloxy)benzol Diederwinkel  $\omega(\text{SiO}-\text{C}_6) = 90^\circ$  ergibt, d. h. ein von der Festkörper-Molekülkonformation abweichendes, lokales Gesamtenergie-Minimum auffindet.

### Semiempirische Modell-Rechnungen für Trimethylsiloxybenzol

Ein Vergleich der Kristallstruktur von 1,4-Bis(trimethylsiloxy)benzol (Abb. 1) mit denjenigen für die zwei- oder vierfach N,N'-trimethylsilyl-substituierten *p*-Phenylendiamine (3) deckt als wesentlichen Unterschied die Diederwinkel  $\omega(\text{SiO}-\text{C}_6)$  von 59 und 60° auf, welche mit dem für Phenylsilylether  $\text{H}_3\text{C}_6-\text{OSiH}_3$  – allerdings mit einge-

schränkter Meßgenauigkeit [15] – bestimmten von 68° übereinstimmen. Im Gegensatz hierzu liegen im unsubstituierten 1,4-Hydrochinon nach Elektronenbeugung in der Gasphase [19] die OH-Gruppen in der Benzolringebene. Auch Anisol oder 1,4-Dimethoxybenzol besitzen in der Gasphase [27] oder im Kristall [28] ebene Molekülgerüste  $\text{C}_6-\text{OC}$  oder  $\text{CO}-\text{C}_6-\text{OC}$ . Diese Befunde legen die Annahme nahe, daß die  $n_O/\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoff-Elektronenpaaren und dem Sechsring- $\pi$ -System, welche die Molekülgerüste von 1,4-Hydrochinon, 1,4-Dimethoxybenzol oder Anisol einebnen, in 1,4-Bis(trimethylsiloxy)benzol und Phenylsilylether nicht mehr strukturbestimmend sind. Diese Annahme läßt sich weder durch geometrieoptimierte AM1-Rechnungen klären, welche für ein vermutlich lokales Gesamtenergie-Minimum Diederwinkel von 90° liefern, noch durch das PE-spektroskopische Ionisationsmuster in der Gasphase (Abb. 2) stützen: Anders als bei den sterisch fixierten Molekülkonformationen der N,N'-trimethylsilyl-substituierten *p*-Phenylendiamine (3) und ihren unterschiedlich aufgespaltenen niederenergetischen Banden (4), sind für 1,4-Bis(trimethylsiloxy)benzol trotz der zufriedenstellenden Koopmans'-Zuordnung (Abb. 2) ausgehend von der Kristallstruktur die Radikalkationzustände vom  $n_O$ -Typ nicht eindeutig zu identifizieren.

Aus all diesen Gründen sind umfangreiche Modell-Rechnungen für Trimethylsiloxybenzol durchgeführt worden, in welchem die schwierig zu durchschauende und zusätzlich durch die *ortho*-Ringwasserstoffe behinderte Rotation zweier  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}$ -Substituenten beträchtlich vereinfacht ist. Die Abhängigkeit der Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  vom Diederwinkel  $\omega(\text{SiO}-\text{C}_6)$  wurde hierbei nach drei verschiedenartig parametrisierten semiempirischen Verfahren-MNDO [30], AM1 [23, 24] und PM3 [31] – abgeschätzt (Abb. 3:A). Überraschend sagen die drei quantenchemischen Näherungsverfahren drei unterschiedliche Minima mit Diederwinkeln  $\omega(\text{SiO}-\text{C}_6)$  von 45°, 75° und 90° voraus, welche jeweils gegenüber den energetisch ungünstigeren Konformeren mit  $\omega = 0^\circ$  (MNDO sowie AM1) oder  $\omega = 90^\circ$  (PM3) um lediglich 6, 3 und 7  $\text{kJ mol}^{-1}$  stabilisiert sind. Hieraus und aus dem – mit Ausnahme von AM1-knicklosen Kurvenverlauf läßt sich auf eine unbehinderte Rotation des  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}$ -Substituenten um die SiO-

Achse schließen, welche wegen ihrer unerwartet niedrigen Barriere bereits bei Raumtemperatur aktiviert ist. Für die Einkristallstruktur von 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol bedeutet dieses quantenchemische Ergebnis, daß die Diederwinkel  $\omega(\text{SiO}-\text{C}_6)$  von  $60^\circ$  durch die Gitterpackung bedingt sein sollten, und für sein PE-Ionisierungsmuster (Abb. 2), daß unter den Aufnahmebedingungen in der Gasphase ein Konformeren-Gemisch [26] vorliegen müßte. Die insbesondere gegenüber entsprechenden Berechnungen für die trimethylsilyl-substituierten Aniline  $\text{H}_5\text{C}_6-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{H}_5\text{C}_6-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  [1] außerordentlich flachen Potentialmulden (Abb. 3:A) sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß sich am O-Zentrum

formal zwei Elektronenpaare  $n^\pi_{\text{O}}$  und  $n^\sigma_{\text{O}}$  befinden und daher die bei Rotation abnehmenden  $n^\pi_{\text{O}}/\pi$ -Wechselwirkungen durch geringfügig schwächere vom  $n^\sigma_{\text{O}}/\pi$ -Typ nahezu kompensiert werden. Gegenüber Hydroxy- und Methoxy-substituierten Benzolen bewirkt die relativ zu C-Zentren beträchtlich verringerte effektive Kernladung von Si-Zentren [32] in den  $\text{R}_3\text{SiO}$ -substituierten Benzolen (6) zusätzlich eine verstärkte Delokalisation der Sauerstoff-Elektronenpaare, wodurch deren Konformations-bestimmender Einfluß weiter verringert wird.

Die  $n_{\text{O}}$ -Radikalkationzustände von 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol sind in seinem PE-Spektrum (Abb. 2) infolge Bandenüberlappung nicht eindeutig zu identifizieren. Die Wechselwirkungen müssen daher aus der Differenz  $\Delta E_{1,2}^{\text{V}}$  der beiden niederenergetischen Ionisierungen vom Typ ( $\pi_{\text{s}}-n_{\text{O}}$ ) und  $\pi_{\text{as}}$  abgelesen werden, von denen letztere wegen der Knotenebene durch die Substitutionszentren konstant erwartet wird [21, 32]. Das AM1-Molekülorbital-Korrelationsdiagramm für die Modellverbindung  $\text{H}_5\text{C}_6-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  in Abhängigkeit vom Diederwinkel  $\omega(\text{SiO}-\text{C}_6)$  (Abb. 3:B) ergibt jedoch eine so geringe Eigenwert-Differenz  $\Delta e^{\text{AM1}}_{\text{J}} = 0.2 \text{ eV}$ , daß das Bandenmuster innerhalb der Meßgenauigkeit unverändert bleiben sollte. Im Gegensatz zu den  $\text{N,N}'$ -trimethylsilyl-substituierten *p*-Phenylendiaminen (4) können daher dem PES-Ionisierungsmuster von 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol (Abb. 2) keine Informationen über dessen Gasphasen-Molekülkonformation entnommen werden. Die für die Modell-Verbindung berechnete niedrige Rotationsbarriere (Abb. 3:A) legt ein Konformeren-Gemisch nahe [26], welches nach der Koopmans'-Korrelation mit den sich bei Verdrillung nur geringfügig ändernden Eigenwerten (Abb. 3:B) in Einklang mit dem registrierten PE-Spektrum (Abb. 2) wäre. Hingewiesen sei zusätzlich auf die im Korrelationsdiagramm gestrichelt eingetragene Veränderung der AM1-Eigenfunktionen (Abb. 3:B): Bei Verdrillung  $\omega = 0^\circ \rightarrow 90^\circ$  wandert das Sauerstoff-Elektronenpaar  $n^\pi_{\text{O}}$  in die Ringebene und wird durch das vom Typ  $n^\sigma_{\text{O}}$  ersetzt. Gleichzeitig wird das unterhalb der  $\sigma_{\text{SiC}}$ -Radikalkationzustände berechnete Molekülorbital ( $n^\pi_{\text{O}} + \pi_{\text{s}}$ ) wegen der verringerten Wechselwirkung ( $n^\sigma_{\text{O}} + \pi_{\text{s}}$ ) um etwa 0.2 eV angehoben. Diese für einen Bereich überlappender Banden (Abb. 2) vorausgesagte geringe Änderung kann er-

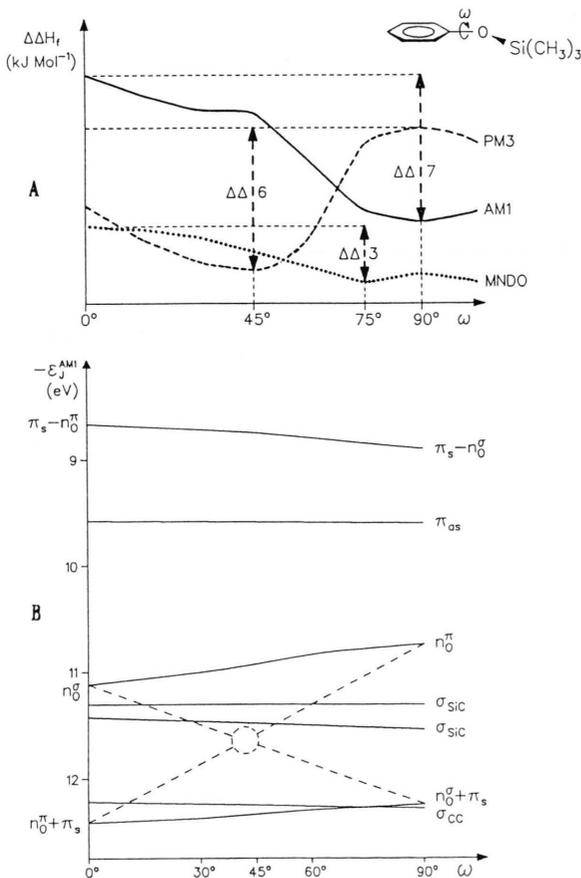


Abb. 3. Semiempirische Modell-Rechnungen an Trimethylsilyloxybenzol: (A) MNDO-, AM1- und PM3-Bildungsenthalpiendifferenzen in Abhängigkeit vom Diederwinkel und (B) zugehöriges AM1-Molekülorbital-Korrelationsdiagramm (vgl. Text).

wartungsgemäß ebenfalls keine Auskünfte über Gasphasen-Konformationen von Trimethylsilyloxybenzolen mit geringen Rotationsbarrieren liefern.

### Zusammenfassung und Ausblick

Die für Strukturänderungen in Konformationspolymorphen Modifikationen des gleichen Moleküls abgeschätzten Gitterenergieunterschiede bis zu etwa  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  [3, 4] können in der Reihenfolge benötigter Enthalpiebeträge Strukturänderungen  $\Delta$  Torsionswinkel  $< \Delta$  Bindungswinkel  $< \Delta$  Bindungslängen bewirken [3]. Die für die Modellverbindung  $\text{H}_3\text{C}_6\text{-O-Si(CH}_3)_3$  berechneten geringen Enthalpiedifferenzen in Abhängigkeit von der Rotation um die CO-Achse lassen es daher möglich erscheinen, von 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol Kristalle polymorpher Modifikationen zu züchten. Versuche hierzu durch Abkühlen einer gesättigten *n*-Heptan-Lösung und durch Sublimation liefern jedoch nur Einkristalle mit identischen Gitterkonstanten, welche daher unter beiden verschiedenartigen Züchtungsbedingungen jeweils die energetisch bevorzugte Gitteranordnung der Molekülkonformation mit Diederwinkeln von  $60^\circ$  darstellen. Zusätzlich aufgenommene PE-Spektren lassen in der Gasphase keine Vorzugskonformation erkennen. Semiempirische Modellrechnungen am monosubstituierten Derivat  $\text{H}_3\text{C}_6\text{-O-Si(CH}_3)_3$  sagen wegen der formal zwei Sauerstoff-Elektronenpaare eine niedrige Rotationsbarriere voraus. Aus diesen Konformationen wird bei Kristallisation dasjenige mit Diederwinkeln von  $60^\circ$  ins Gitter eingebaut.

Ein Vergleich mit den erfolgreich kristallisierten monoklinen und triklinen Modifikationen von Tetrakispropyl-phenylendiamin und den verschiedenartigen Verdrillungswinkeln von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)- und *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiaminen zeigt die delikate Balance sowohl räumlicher Überfüllung als auch unterschiedlicher Gesamtenergien von Molekülkonformationen auf. Trotz der identischen Ergebnisse bei der Kristallzüchtung von 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol unter verschiedenartigen Bedingungen könnten daher z. B. durch Substitution der Ringwasserstoffe oder durch Veränderung der Alkylgruppen des Silylsubstituenten Moleküle darstellbar sein, welche wie angestrebt in unterschiedlichen polymorphen Modifikationen kristallisieren.

### Experimenteller Teil

*1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol* [10]: 10,92 g (101 mmol) frisch sublimiertes *p*-Benzochinon, 30,3 ml (21,66 g, 148 mmol) Hexamethyldisilan und 0,60 g (2,4 mmol) Iod werden unter Argon in 100 ml trockenem Benzol gelöst und 7 h bei 335 K gerührt. Der nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile bei  $10^{-1}$  mbar hinterbleibende farblose Feststoff wird aus *n*-Heptan umkristallisiert.  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO-C}_6\text{H}_4\text{-OSi(CH}_3)_3$ : 24,40 g (95% d. Th.) farblose Blättchen; Schmelzpunkt: 323 K (Literaturangabe: 323 K [160]) Massenspektrum:  $m/e = 254$  ( $\text{M}^\oplus$ ), 239 ( $\text{M}^\oplus\text{-CH}_3$ ), 224 ( $\text{M}^\oplus\text{-2CH}_3$ ), 181 ( $\text{M}^\oplus\text{-Si(CH}_3)_3$ ), 165 ( $\text{M}^\oplus\text{-OSi(CH}_3)_3$ ), 73 ( $\text{Si(CH}_3)_3^\oplus$ ).

#### Einkristallzüchtungen:

Sublimation von 0,5 g 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol in einer auf etwa  $2,5 \cdot 10^{-2}$  mbar evakuierten Schlenkfalle mit einem Ölbad von 308 K läßt nach etwa 1 h oberhalb der Ölbadspiegels farblose Blättchen wachsen.

Kristallisation aus einer Lösung von 3 g 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol in 3 ml *n*-Heptan gelingt durch langsames Abkühlen im Kryostaten ( $1 \text{ Kh}^{-1}$ ) und liefert bei etwa 250 K farblose Blättchen.

**Kristallstrukturdaten**  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}_2$  (M 254,5), monoklin, Raumgruppe  $\text{P}2_1/n$  (Nr. 14 Int. Tab.),  $a = 612,1(3)$ ,  $b = 1070,4(2)$ ,  $c = 2205,5(8)$  pm,  $\beta = 90,57(4)^\circ$ ,  $V = 1445(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1,170 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 21,3 \text{ cm}^{-1}$ , Kristallformat:  $0,16 \text{ mm} \times 0,20 \times 0,65 \text{ mm}$ , Enraf-Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Meßtemperatur 110 K,  $2\theta$  (max)  $130^\circ$ , 4419 gemessene Reflexe, davon 2411 unabhängige mit  $I > O$ , Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86),  $N = 2411$ ,  $N_p = 234$ ,  $R = 0,035$ ,  $R_w = 0,035$ , Restelextronendichte: Max.:  $0,23 \text{ e}_0 \text{ \AA}^{-3}$ . C-, Si- und O-Lagen anisotrop verfeinert, eine Differenz-Fourier-Synthese läßt alle H-Positionen erkennen, H-Lagen isotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung, insbesondere vollständige Listen der Atomkoordinaten und gemessene und berechnete Strukturparameter können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58111, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

*He(I)PE-Spektren* werden mit einem Spektrometer Leybold-Heraeus UPG 200 mit einem beheizbaren Einlaßsystem registriert, das über ein modifiziertes Interface an einem Rechner Atari

Mega ST 2 angeschlossen ist. Die Eichung erfolgt mit der Argon-Ionisierung  $\tilde{X}(^2P_{3/2})$  bei 15.76 eV.

AM1-Berechnungen [23] werden mit dem Programm AMPAC/SCAMP von M. J. S. Dewar, welches optimierte Silicium-Parameter enthält [24], auf einer IBM RISC 6000-320 durchgeführt. Für die MNDO- und die PM3-Berechnungen wurde die SCAMP IV/1 Version des MOPAC-

Programms (T. Clark, Universität Erlangen) verwendet.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, der Adolf Messer-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] 37. Mitteilung: H. Bock, J. Meuret, C. Näther, U. Krynitz, *Chem. Ber.* **126** (1993), im Druck.
- [2] Teil der Dissertation J. Meuret, Universität Frankfurt (1993).
- [3] J. Bernstein, in G. R. Desiraju (Herausg.): *Conformational Polymorphism, Organic Solid State Chemistry*, S. 471–517, Elsevier Amsterdam (1978).
- [4] G. R., Desiraju in *Crystal Engineering, Material Science Monographs* **54** (1989), Elsevier Amsterdam 1989, S. 285–301.
- [5] J. D. Dunitz in *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, S. 321 f., Cornell University Press, Ithaca (1979).
- [6] A. Gavezzotti, G. Filippini, *Acta Crystallogr. Sektion C* (1993), im Druck.
- [7] H. Bock, I. Göbel, C. Näther, Z. Havlas, A. Gavezzotti, G. Filippini, *Angew. Chem.* **105**, im Druck (1993).
- [8] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **104**, 564 (1992); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 550 (1992).
- [9] H. Bock, J. Meuret, C. Näther, U. Krynitz, *Tetrahedron Lett.* (1993), im Druck.
- [10] H. Matsumoto, S. Koike, I. Matsubara, T. Nakano, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1982**, 533.
- [11] W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **282**, 1 (1985).
- [12] H. Bock, G. Wagner, J. Kroner, *Chem. Ber.* **105**, 3850 (1972). Vgl. auch H. Bock, *Angew. Chem.* **89**, 631 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 613 (1977).
- [13] J. Schraml, R. Ponec, V. Chalovsky, U. Engelhardt, H. Jancke, H. Kriegsmann, M. F. Larin, V. A. Pestunovich, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* **178**, 55 (1979).
- [14] R. F. Stewart, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4999 (1980).
- [15] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beagley, J. M. Freeman, *Trans. Farad. Soc.* **65**, 2621 (1969).
- [16] B. Csakvari, Z. Wagner, P. Gömöry, I. Hargittai, B. Rozsondai, T. C. Mijlhoff, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **90**, 149 (1976).
- [17] W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Herausg. S. Patai und Z. Rappoport), S. 227–304 (425 Litzit.), Wiley, Chichester (1989).
- [18] *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Supplement*, The Chemical Society, Burlington House, London (1965).
- [19] A. Domenicano, I. Hargittai, G. Portalone und G. Schultz, 7. European Crystallogr. Meeting, S. 155, Jerusalem (1982).
- [20] C. Gildewell, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, **7**, 69 (1973).
- [21] H. Bock und B. Solouki, „Photoelectron Spectra of Silicon Compounds“ in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Herausg. S. Patai und Z. Rappoport), S. 555–653 und zit. Lit., Wiley, Chichester (1989).
- [22] H. Bock, G. Wagner, *Tetrahedron Lett.* **40**, 3713 (1971).
- [23] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
- [24] M. J. S. Dewar, J. Caoxian, *Organometallics* **6**, 1486 (1987).
- [25] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata: *Handbook of the He(I)-Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Halstead Press, New York (1981).
- [26] E. Honegger, E. Heilbronner, *Chem. Phys. Lett.* **81**, 3 (1981).
- [27] H. M. Seip, R. Seip, *Acta Chem. Scand.* **27**, 4024 (1973).
- [28] T. H. Goodwin, M. Przybylska, J. M. Robertson, *Acta Crystallogr.* **3**, 279 (1950).
- [29] H. Bock, J. Meuret, *J. Organomet. Chem.* (1993), im Druck.
- [30] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899, 4907 (1977).
- [31] J. J. Stewart, *J. Comput. Chem.* **10**, 209, 221 (1989).
- [32] H. Bock, *Angew. Chem.* **101**, 1659 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 1627 (1989).
- [33] H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, M. Bankmann, O. Breuer, R. Dammel, J. Dörr, M. Haun, T. Hirabayashi, D. Jaculi, J. Mintzer, S. Mohmand, H. Müller, P. Rosmus, B. Roth, J. Wittmann, H.-P. Wolf, *J. Mol. Spectrosc.* **173**, 31 (1988).