

Wechselwirkungen in Kristallen. 76 [1]

Einkristallstrukturen von 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon ohne Lösungsmittel sowie mit Dimethoxyethan oder Dioxan: Ein Einblick in die Vielfalt von Wasserstoffbrücken-Bindungen desselben Moleküls

Hans Bock, Sabine Nick[2], Christian Näther und Jan W. Bats

Frankfurt/Main, Chemische Institute der Universität Frankfurt

Eingegangen am 10. August 1995

Interactions in Crystals. 76. Single Crystal Structures of 2,5-Bis(trimethylsilyl)-hydroquinone without Solvent and with either Dimethoxyethane or Dioxane: Some Insight into the Manifold of Hydrogen Bridge Bonding of the same Molecule

Abstract. 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydroquinone (monoclinic, C2/c, Z=12) forms infinite strings in x-direction, in which alternately on both sides each three molecules are bound together by three phenolic H bridges in a triangular arrangement. In the dimethoxyethane solvate (triclinic, P1, Z=1) with a 3:2 ratio of phenol to ether, the infinite strings are interlinked by twice -OH...O bonded H₃COCH₂CH₂OCH₃ chelate mole-

cules. The smallest subunit with only two Hydrogen bonds -OHO...-(CH₂CH₂)₂O is formed in the monomeric 2:1 dioxane solvate (triclinic, P1, Z=1). The structural details of the different H bridge bonds are discussed based both on a statistical analysis from the Cambridge Structural Database as well as on PM3-calculated enthalpies of formation starting from the crystal structures determined.

Ausgangspunkt: Literaturbekannte Strukturmerkmale von Phenolen

Phenole und ihre Derivate sind von vielfältigem Interesse [3,4] – beispielsweise werden jährlich nahezu 2.000.000 t phenolischer Harze produziert [5], oder wichtige Hormone wie Adrenalin enthalten phenolische OH-Gruppen [6]. Phenole kristallisieren häufig in nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen [7], und ihre Festkörper-Eigenschaften wie optische Nichtlinearität [8] beanspruchen Aufmerksamkeit. Die Kristallstrukturen von Phenolen werden von Wasserstoffbrücken-Bindungen [9, 10] wesentlich beeinflusst und daher nach Anzahl der gebundenen Moleküle als Dimere, Trimere, unendliche Ketten, Schichten sowie dreidimensionale Netzwerke klassifiziert. Zusätzlich wird je nach dem Typ der H-verbrückten Aggregate zwischen Neo-, Soro-, Ino-, Phylo- und Tecto-Phenolen [8] unterschieden.

In sterisch unbehinderten Phenolen wird als thermodynamisch günstige Konformation meist eine koplanare Anordnung von Sechsring und OH-Gruppe bevorzugt. Dieser Befund läßt sich durch ab initio [11–16] oder PM3-berechnete (vgl. Exp. Teil) Potentialkurven für die Rotation des OH-Substituenten um die CO-Achse stützen; so für das Prototyp-Molekül Ph-OH (Abb. 1).

Die quantenchemische Voraussage (Abb. 1) stimmt mit dem Histogramm (Abb. 2) überein, welches eine Recherche in der

Cambridge Structural Database [17] für 267 Phenol-Fragmente mit ausschließlich ortho-Wasserstoff-flankierten HO-Gruppen und wegen der H-Lokalisierungsprobleme [18] mit R-Werten < 5% zusammenfaßt: Die statistische Verteilung der Torsionswinkel $\omega(\text{CC-OH})$ spiegelt den Verlauf der Potentialkurve nahezu perfekt wider.

Für die Winkel um das HO-substituierte Ring-C-Zentrum liefert die CSD-Datenanalyse folgende Verteilungen (Abb. 3): Die ipso-Winkel $\alpha(\text{CCC})$ am HO-substituierten Phenol-C-Zentrum weichen oftmals von 120° ab [9, 19, 20]. Der HO-seitige Ringaußenwinkel β wird durch sterische Wechselwirkungen mit dem ortho-ständigen C2-Wasserstoff meist aufgeweitet (Abb. 3: A), während der OH-abgewandte Winkel $\gamma(\text{CCO})$ oft kleiner als 120° ist (Abb. 3: B) [21].

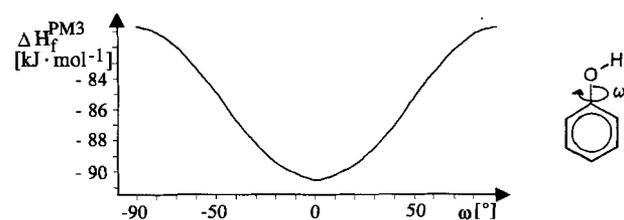


Abb. 1. PM3-berechnete Potentialkurve für die Rotation ω des OH-Substituenten um die CO-Achse in Phenol.

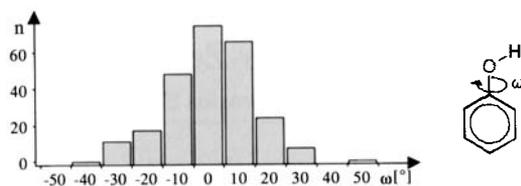


Abb. 2. Histogramm der statistischen Verteilung der Torsionswinkel $\omega(\text{CC-OH})$ in literaturbekannten, ortho-Wasserstoff-substituierten Phenol-Derivaten.

Hier soll ein weiteres Mal über 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon berichtet werden, dessen voluminöse $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Gruppen sowohl räumlich abschirmen [22] als auch in β -Position zum Oxo-Kohlenstoff $>\text{C-OH}$ eine erhebliche β -Donatorwirkung [22] entfalten. So zeigt das zugehörige Chinon mit die größten bekannten Li-Salzeffekte bei der Zweielektronen-

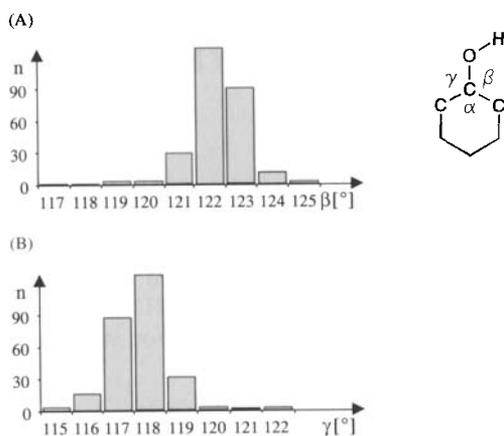
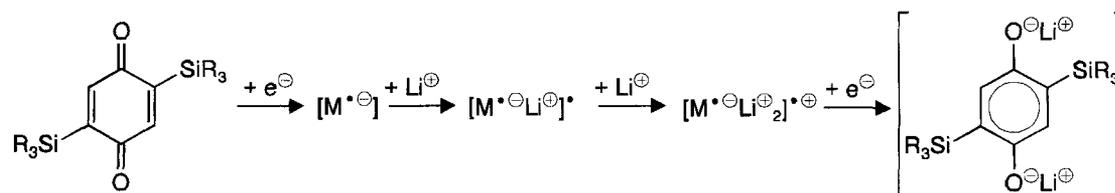


Abb. 3. Histogramm der statistischen Verteilung der Ringaußenwinkel CCO in literaturbekannten, ortho-Wasserstoff-substituierten Phenol-Derivaten. (A) HO-seitiger Winkel β sowie (B) HO-abgewandter Winkel γ .

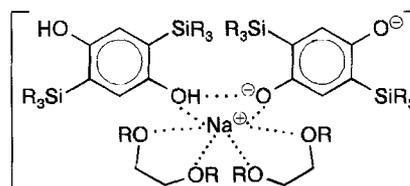
Reduktion [22, 23]: Das zweite Halbstufenpotential in DMF-Lösung wird bei Zusatz von 0,1 m $\text{Li}^+[\text{B}^-\text{Ph}_4]$ um $\Delta E_{1/2}^{\text{Red}} = +0.60 \text{ V}$ (!) erniedrigt, und es können alle drei Radikalanion-Zwischenstufen ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden (1) [22, 23].

Umsetzung des Hydrochinons mit Natriummetall im Verhältnis 1:1 führt zu einem Polymeren mit einem neuen Typ $(\text{DME})_2\text{Na}^+$ -überkappter Wasserstoffbrücken-Bindungen $\text{O}\cdots\text{HO}$ (2) [24].

Im Folgenden werden die Kristallstrukturen von 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon sowie die seiner Solvate mit Dioxan und Dimethoxyethan vorgestellt und diskutiert.



Schema 1



Schema 2

Die Einkristallstruktur von 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon

Die Titelverbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit 12 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 4).

Die asymmetrische Einheit enthält drei, infolge der verschiedenartig verdrillten Trimethylsilyl-Substituenten unabhängige Moleküle, welche jeweils um kristallographische Inversionszentren angeordnet sind.

Die Kristallstruktur von 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon (Abb. 4) wird wie die anderer Phenole durch Wasserstoffbrücken-Bindungen $\text{O-H}\cdots\text{O}$ dominiert: Die in zweidimensionalen und voneinander relativ weit entfernten Schichten parallel zur kristallographischen Ebene (001) angeordneten Moleküle sind innerhalb derselben durch H-verbrückte Hydroxylgruppen fixiert. Alternierend finden sich auf beiden Strangseiten (Abb. 4: B) jeweils drei Hydrochinone über einen ihrer beiden HO-Substituenten in Dreiecks-Anordnung (Abb. 4: C) miteinander verknüpft. Die Kontaktabstände $\text{O(H)}\cdots\text{O}$ sind mit 283, 289 und 289 pm relativ lang [25, 26] und die Bindungswinkel $\angle \text{OHO}$ mit 142° bis 158° eher spitz [25]. Eine CSD-Recherche [17] ermittelt als Durchschnittswerte 280 pm und 162° .

In allen drei unabhängigen Molekülen sind die Hydroxylgruppen *anti*-periplanar zu den jeweils benachbarten Trimethylsilyl-Substituenten angeordnet und liegen nahezu in den Ebenen der Sechsringe. Die Torsionswinkel $\omega(\text{CC-OH})$ betragen 12° , 12° und 22° .

Die innerhalb üblicher Erwartungsbereiche liegenden Bindungslängen und -winkel (Abb. 5: A) unterscheiden sich im Hinblick auf die Standardabweichung nur geringfügig voneinander, ihre 50% thermischen Ellipsoide ($T = 293\text{K}$) lassen für die verschiedenartig verdrillten Trimethylsilyl-Substituenten (Abb. 5: B) keine Fehlorderungen erkennen.

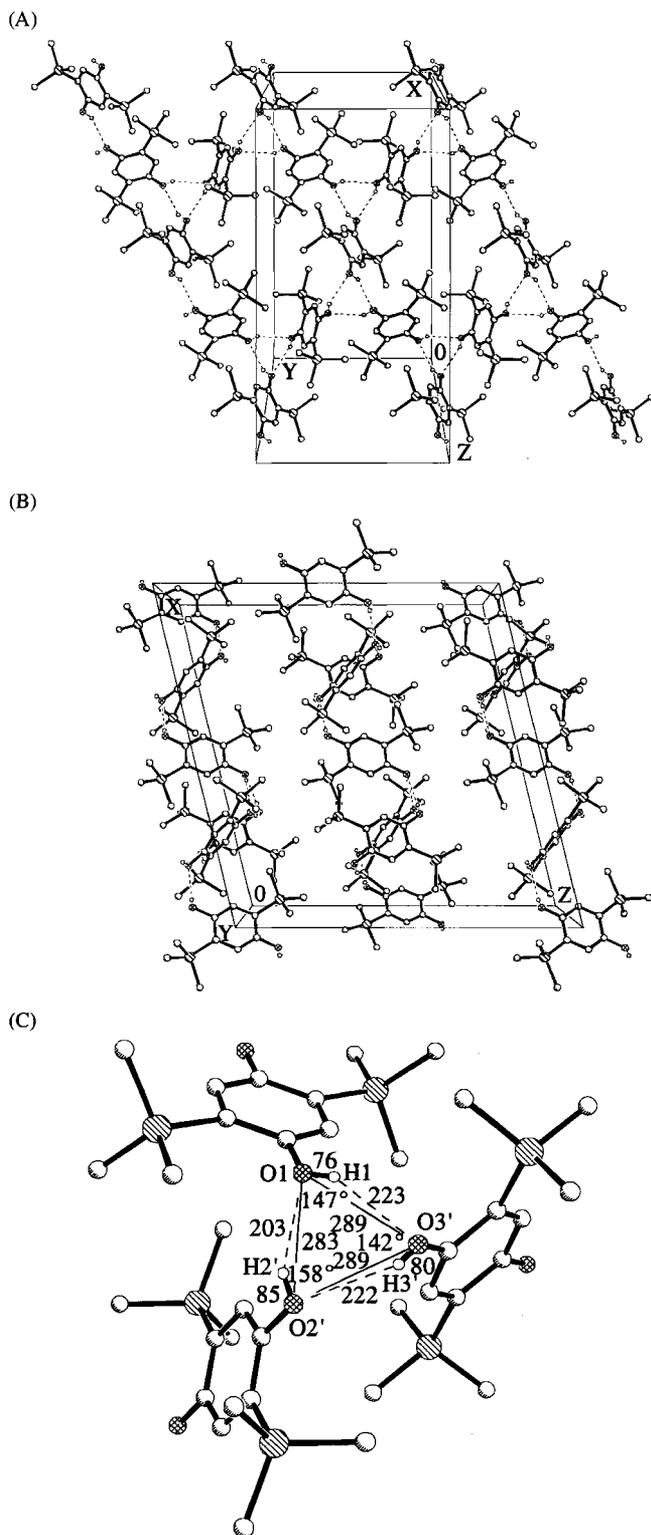


Abb. 4 Einkristallstruktur von 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon (monoklin, $C2/c$; $Z = 12$): (A) Einheitszelle mit Blick auf (001) sowie (B) entlang der b -Achse und (C) trianguläre Anordnung der die drei Moleküle verknüpfenden Wasserstoffbrücken-Bindungen (⊗: O; ○: Si; ohne Wasserstoffe außer denen der O–H...O-Brücken).

Die Außenwinkel $\angle CCO$ am Hydroxyl-substituierten Kohlenstoffzentrum unterscheiden sich wie bei anderen Phenolen (Abb. 3): Die auf der OH-Seite sind durchschnittlich um 2° vergrößert und die auf der gegenüberliegenden um 3° verkleinert. Die *ipso*-Winkel an den HO-Substitutions-Zentren sind infolge ihrer σ -Akzeptorwirkung auf 122° aufgeweitet, die am R_3Si -substituierten durch deren σ -Donatorwirkung dagegen verringert. In zwei der drei unabhängigen Moleküle (Abb. 5: II und III) ist jeweils eine Methylgruppe der Trimethylsilyl-Substituenten *anti*-periplanar zu den HO-Gruppen angeordnet. Im dritten Molekül (Abb. 5: I) wird demgegenüber eine *syn*-periplanare Konformation mit einem 1° -Torsionswinkel festgestellt. Die räumliche Überlappung der OH- und der H_3C -Substituenten weitet in der Gruppierung $(CH_3)_3Si-C-C(OH)$ den Winkel $\angle SiCC$ um 5° auf 128° auf und verkleinert den benachbarten Winkel $\angle SiCC$ um 5° auf 117° .

Die teils unerwarteten Ergebnisse der Strukturbestimmung von 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon und vor allem die trianguläre Anordnung von drei H-Brücken zwischen drei Molekülen eines Stranges (Abb. 4: B und C) führten zur Untersuchung der bei Umkristallisationsversuchen zur Reinigung der Verbindung zusätzlich erhaltenen Lösungsmittel-Addukten mit zwei Drittel-Äquivalenten Dimethoxyethan sowie dem 2:1-Komplex mit Dioxan.

Die Einkristallstruktur von Tris[2,5-bis(trimethylsilyl)hydrochinon]-Bis(dimethoxyethan)

Tris[2,5-bis(trimethylsilyl)hydrochinon]-Bis(dimethoxyethan) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle (Abb. 6). In der asymmetrischen Einheit befinden sich drei, durch verschiedenartige Verdrillungen der $(H_3C)_3$ -Gruppen unterscheidbare unabhängige Moleküle, welche jeweils um kristallographische Inversionszentren angeordnet sind. Sie sind entlang der kristallographischen b -Achse gestapelt (Abb. 6: A) und werden in c -Richtung durch Wasserstoffbrücken O–H...O zu unendlichen Bändern verknüpft (Abb. 6: B und C).

Von den drei unabhängigen 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon-Molekülen ist eines durch Wasserstoffbrücken an das eingelagerte Dimethoxyethan und an ein weiteres Hydrochinon gebunden. Die beiden anderen unabhängigen Hydrochinone besitzen Kontakte O–H...O entweder nur zu zwei Hydrochinonen oder zu zwei Dimethoxyethanen. Letztere Abstände O...O sind 270 und 280 pm lang, und die Winkel O–H...O betragen 168° , während zwischen den Hydrochinon-Molekülen eine 287 pm lange und mit einem Winkel von 174° nahezu lineare Wasserstoffbrücke O–H...O festgestellt wird (Abb. 6: C).

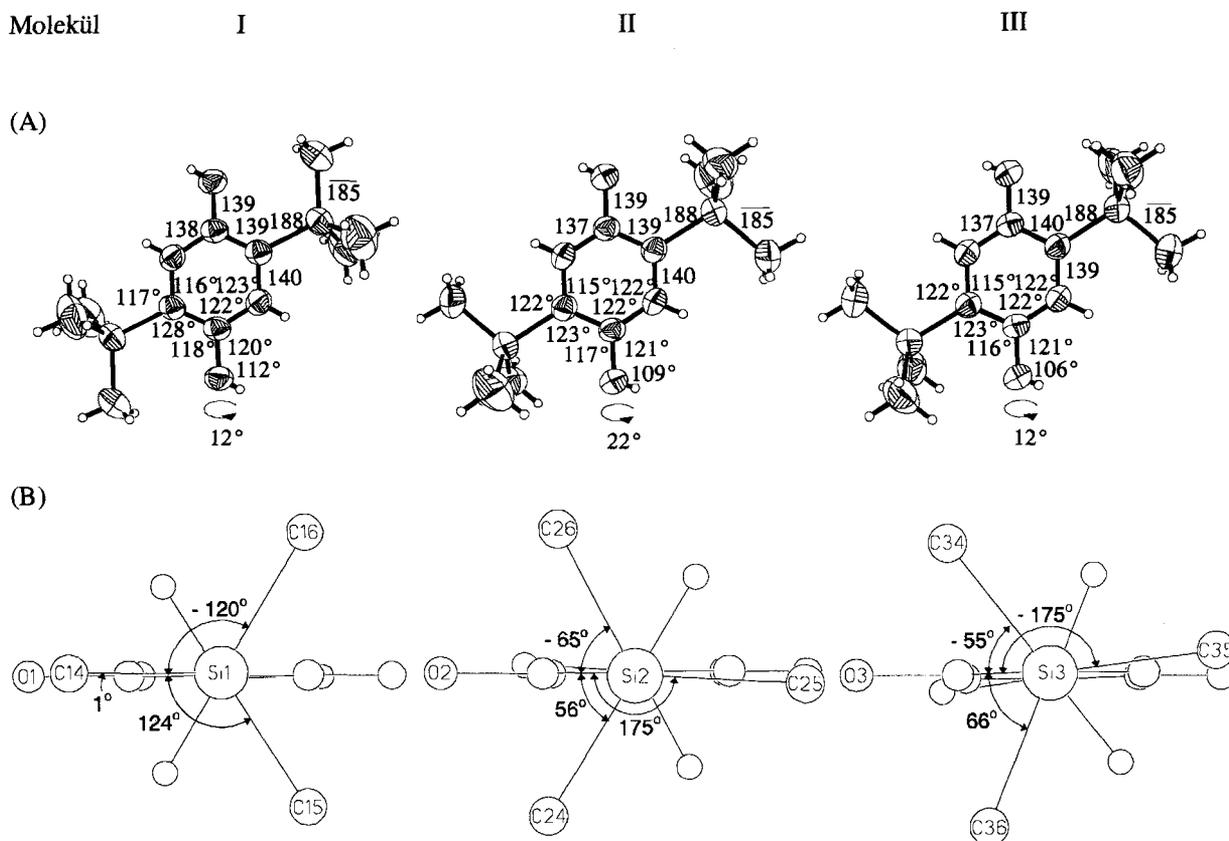


Abb. 5 Strukturen der drei unabhängigen Moleküle im Kristall von 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon. (A) Aufsicht (Thermische Ellipsoide (50%) sowie ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]) und (B) Konformationen der Trimethylsilyl-Substituenten mit Torsionswinkeln der Methylgruppen [°].

Die Molekülstrukturen (Abb. 7: A) sind gegenüber denen im solvensfrei-kristallisierten 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon nahezu unverändert: So betragen die *ipso*-Winkel an den R_3Si - und an den HO-substituierten Kohlenstoffzentren auch hier 116° und 122° , und mit Torsionswinkeln $\omega(CC-OH)$ von 2° , 20° und 24° liegen die Hydroxylgruppen erneut nahezu in den Sechsring-Ebenen. Demgegenüber sind alle Trimethylsilyl-Substituenten relativ zu den Hydroxylgruppen *anti*-periplanar angeordnet.

Die Einkristallstruktur von 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon-Bis(dioxan)

2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon-Bis(dioxan) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formel-einheit in der Elementarzelle. Im Kristall sind sowohl die Hydrochinon- als auch die Dioxan-Moleküle in Stapeln entlang der kristallographischen *a*-Achse angeordnet und bilden in der *b,c*-Ebene eine Schichtstruktur aus (Abb. 8). Jeweils zwei Dioxan-Moleküle addieren sich an ein Hydrochinon zum zweifachen, inversionssymmetrischen $O-H\cdots O$ -Wasserstoffbrücken-Aggregat

(Abb. 8: C); der Abstand $O\cdots O$ beträgt 277 pm, und die Wasserstoffbrücke ist mit einem Winkel $\angle O-H\cdots O$ von 176° nahezu linear.

Die Bindungslängen und -winkel des um ein kristallographisches Inversionszentrum positionierten 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon-Bis(dioxan) (Abb. 9: A) gleichen denen des solvensfreien Hydrochinons (Abb. 5: A) sowie auch denen seines Dimethoxyethan-Solventes (Abb. 7: A). In der Einheitszelle des zweifachen Dioxan-Adduktes findet sich jedoch nur eine Formel-einheit. Die 50% thermischen Ellipsoide ($T = 200$ K) sind wiederum für die Trimethylsilyl-C-Zentren am größten (vgl. (Abb. 5: A) und (Abb. 7: A)), und die Bindungslängen und -winkel entsprechen in etwa Standardwerten. Der HO-Verdrillungswinkel $\omega(CC-OH) = 4^\circ$ belegt, daß die Hydroxygruppe nach (Abb. 1) und (Abb. 2) erwartungsgemäß nahezu in der Hydrochinon-Sechsring-Ebene liegt. Der Trimethylsilyl-Substituent ist hierzu *anti*-periplanar angeordnet (Abb. 9: B). Das H-Brücken-Addukt von Dioxan an eine phenolische HO-Gruppe (Abb. 8: C) weist Dioxan-Winkel $\angle CO\cdots H$ von 122° auf, und die Winkelsumme um den basischen Ethersauerstoff beträgt bei Einbeziehung der H-Brückenbindung 354° . Die Wechselwirkung $O-H\cdots O$ setzt so-

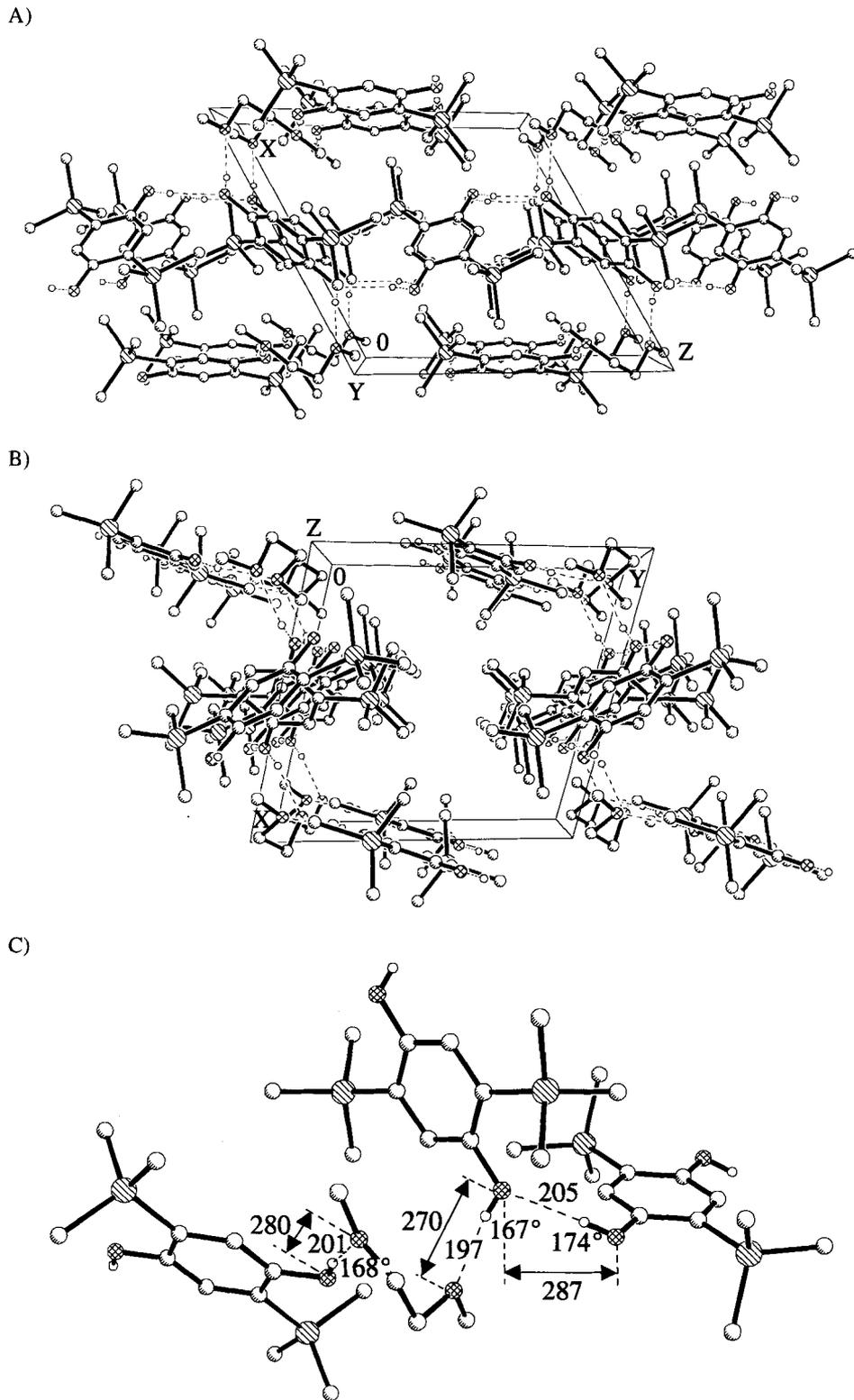


Abb. 6 Einkristallstruktur von Tris[2,5-bis(trimethylsilyl)-hydrochinon]-Bis(dimethoxyethan) (monoklin, $P\bar{1}$; $Z = 1$): (A) Einheitszelle entlang der kristallographischen b -Achse und (B) entlang der c -Achse sowie (C) H-Brücken-Verknüpfung von drei 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon-Molekülen durch das eingelagerte Dimethoxyethan (⊗: O; ⊙: Si; ohne Wasserstoffe außer denen der O-H...O-Brücken).

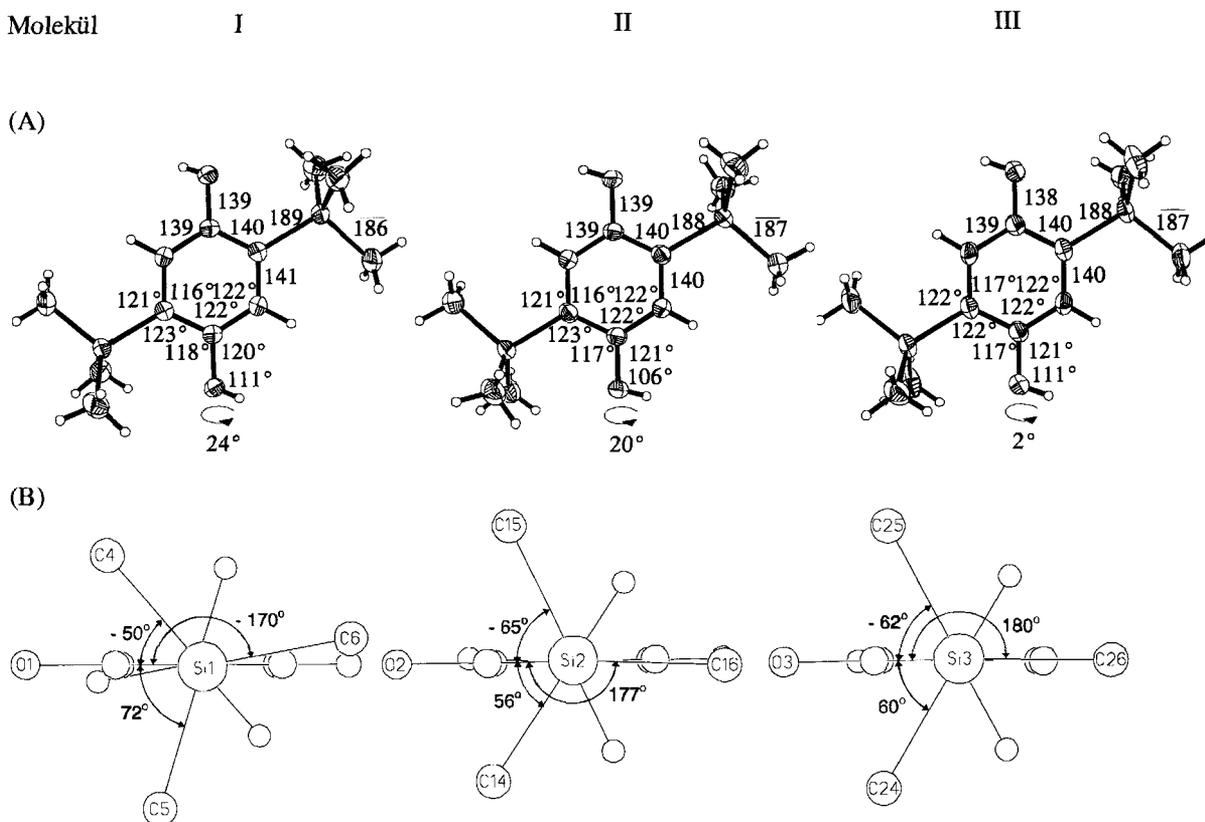


Abb. 7 Strukturen der drei unabhängigen Moleküle im Kristall von Tris[2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon]-Bis(dimethoxyethan). (A) Aufsicht (Thermische Ellipsoide (50%) sowie ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]) und (B) Konformationen der Trimethylsilyl-Substituenten mit Torsionswinkeln der Methylgruppen [°].

mit näherungsweise am äquatorialen Dioxan-Sauerstoff-Elektronenpaar an, und die Dioxan-Basizität von $pK_A -2.9$ [26] reicht aus, um nicht nur Phenole [27], sondern auch azide Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise $HC(NO_2)_3$ [28] anzulagern. Weitere noch unveröffentlichte Kristallstrukturen des Typs $XH \cdots O(CH_2CH_2O) \cdots HX$ mit Säuren wie $HX = HO-SO_2CF_3$ oder $HO-PO_3H_2$ [29] zeigen O_{Dioxan} -Winkelsummen von 343° oder 358° , und ihre $O \cdots O$ -Abstände betragen 246 oder 255 pm. Eine CSD-Recherche [17] weist das analoge unsubstituierte Addukt Hydrochinon $\cdot 2$ Dioxan [30] aus und solche mit $HX = HO-SO_3H$ [31], $HO-C_5F_5$ [32], $HO-CPh_3$ [33], $HO-SiPh_3$ [33], $HO-Si(C_{10}H_7)_3$ [33] sowie $(HO-OC)_3C_6H_3$ [34]. Ihre H-Brücken-Abstände $O \cdots O$ verlängern sich mit steigenden pK_S -Werten von F_3CSO_3H ($pK_S = -14$, 246 pm) zu $HO-C_6H_4-OH$ ($pK_S = 9.81$, 272 pm), jedoch besteht keine lineare, sondern eher eine quadratische ($R^2 = 0.915$) Abhängigkeit [29]. Es ändern sich zusätzlich die Winkel $\angle CO \cdots H$ am Dioxan-Sauerstoff sowie dessen Winkelsumme. Im hier untersuchten 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon-Addukt mit einem Abstand $O \cdots O$ von 277 pm (Abb. 8: C) ist gegenüber dem Addukt mit dem unsubstituierten Hydrochinon ($d_{O \cdots O} = 272$ pm [30]) nur eine Verlänge-

rung um 5 pm und daher kein nennenswerter Substituenteneffekt der $(H_3C)_3Si$ -Gruppen [22] zu erkennen.

PM3-Berechnungen zu den Kristallstrukturen

Für die Brücke $OH \cdots O$ liefern PM3-Rechnungen in 10 pm-Abständen $d_{O \cdots O}$ ausgehend von den Kristallstruktur-Daten (Abb. 8) folgende (Dissoziations)Potentialkurve (Abb. 10). Für die Wasserstoffbrücken-Bindung wird eine Bildungsenthalpie von 8 kJ mol^{-1} abgeschätzt.

Für 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon kann ausgehend von den Kristallstrukturdaten des H-verbrückten Trimeren (Abb. 4) die Molekülstruktur durch eine vollständige Geometrieoptimierung zufriedenstellend reproduziert werden, lediglich die *ipso*-Winkel an den Trimethylsilyl-Substitutionszentren werden um 2° zu groß und die SiC-Bindungslängen um 4 pm zu lang berechnet (Abb. 11: A).

Nach diesem erfolgreichen Test sollten auch die PM3-Ladungsdichten (Abb. 11: B) vertrauenswürdig sein, welche zudem für die unabhängigen Moleküle in den Kristallen von 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon (Abb. 4) und seinen Dimethoxyethan- (Abb. 6) sowie Dioxan-Solvaten (Abb. 8) vergleichbar berechnet werden. Wie

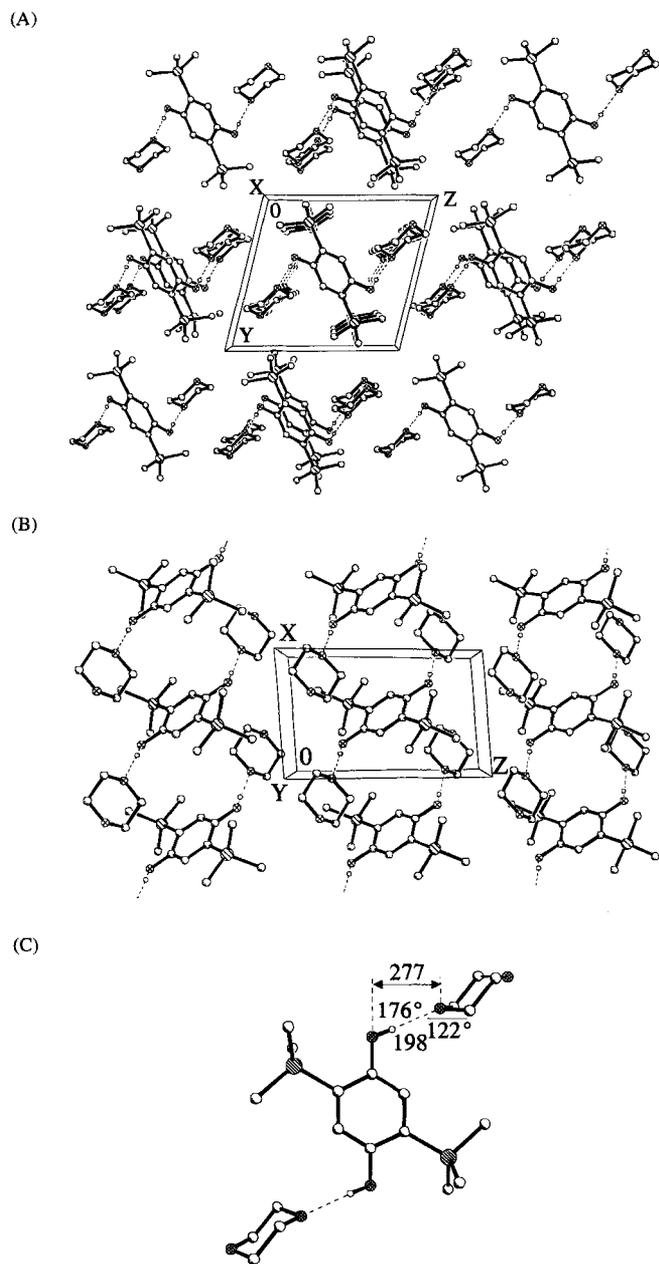


Abb. 8 Einkristallstruktur von 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon-Bis(dioxan) (monoklin, $P1$; $Z = 1$): (A) Einheitszelle entlang der kristallographischen a-Achse und (B) entlang der b-Achse sowie (C) das monomere 2:1-Dioxan-Addukt (⊗: O; ○: Si; ohne Wasserstoffe außer denen der Brücken O-H...O).

ersichtlich, führen die geringen effektiven Kernladungen der Silicium-Zentren zu erheblichen positiven Teiladungen, und die umgebenden Kohlenstoffzentren weisen alternierend negative Ladungsordnungen auf. Insgesamt sind die Teilsummen der Ladungsdichten der Trimethylsilyl-Gruppe sowie des Hydrochinon-Ringes jedoch angenähert jeweils Null. Die PM3-Ladungsdichteverteilung spricht für eine geringe σ -Donor-Stö-

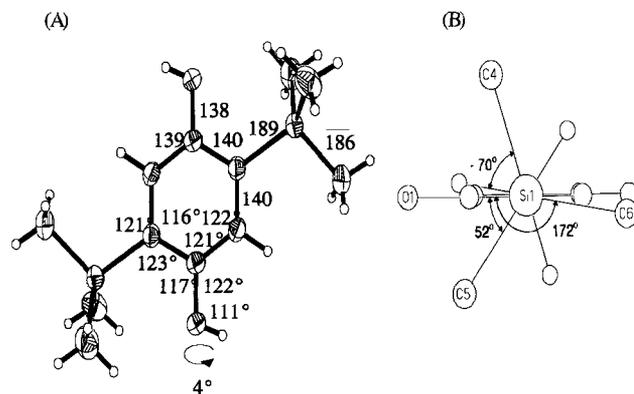


Abb. 9 Molekülstruktur von 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon-Bis(dioxan). (A) Aufsicht (Thermische Ellipsoide (50%) sowie ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]) und (B) Konformation des Trimethylsilyl-Substituenten mit Torsionswinkeln der Methylgruppen [°].

rung des Sechsrings durch die $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Substituenten, welche auch durch die auf 116° verringerten ipso-Winkel an den betreffenden C-Zentren nahegelegt wird [9, 22].

Die verschiedenartigen Konformationen der Trimethylsilylgruppen (vgl. (Abb. 5: B), (Abb. 7: B) und (Abb. 9: B)) lassen sich anhand einer Rotationsbarriere diskutieren, die mit Methylgruppen-Torsionswinkeln $\omega(\text{CSi}-\text{CH}) \cong 120^\circ$ in 10° -Schritten unter jeweils vollständiger Molekülstruktur-Optimierung mit dem semiempirischen PM3-Verfahren (Exp. Teil) berechnet wird (Abb. 12).

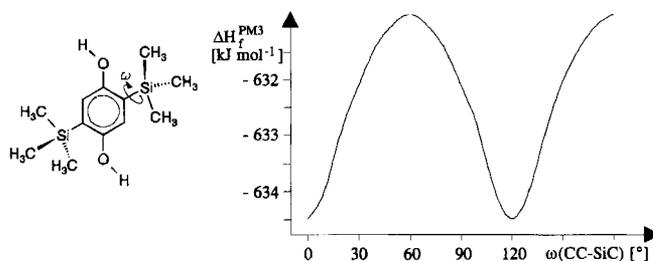


Abb. 10 PM3-berechnete Potentialkurve für die Dissoziati-on der Wasserstoffbrückenbindung OH...O im 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon-Bis(dioxan).

Wie ersichtlich, werden ausgehend von einer Start-Konformation mit *anti*-periplanarer Anordnung von HO- und $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Substituenten im Winkelbereich $0^\circ < \omega(\text{CC}-\text{SiC}) < 180^\circ$ zwei Minima bei 0° und 120° und daher für eine vollständige Drehung ein weiteres bei 240° aufgefunden. Für die Barrieren werden nach PM3 jeweils nur etwa 4 kJ mol^{-1} berechnet, und die verschie-

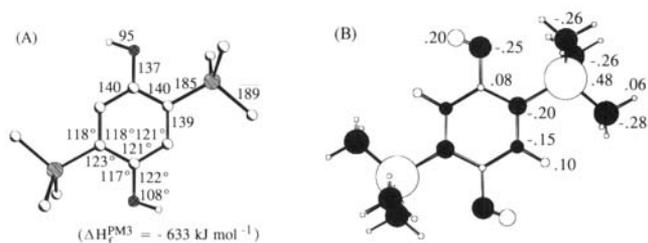


Abb. 11 PM3-Berechnungen für 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon. (A) Molekülgeometrie mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und Winkeln [°] sowie (B) Ladungsdichteverteilung.

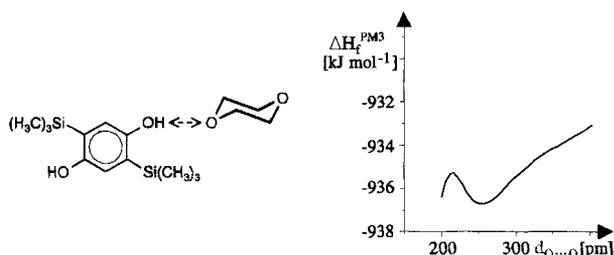


Abb. 12 PM3-Berechnungen für 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon: Energieprofil für die Rotation $\omega(\text{CSi-CH})$ des Trimethylsilyl-Substituenten im Bereich zwischen 0 und 180°.

denartigen Konformationen der Trimethylsilyl-Gruppen sollten demzufolge überwiegend von der jeweiligen Gitterpackung bestimmt sein [35].

Die Bildungsenthalpie-Änderungen bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Aggregaten werden an allen drei Kristallstrukturen untersucht und jeweils für die kleinstmöglich ausgewählten Ausschnitte mit allen unterschiedlichen Brücken O-H...O aus den Kristallgittern (Abb. 13) die zugehörigen PM3-Werte berechnet.

Aus der Bildungsenthalpie-Summe der n Einzelkomponenten des betreffenden Ausschnitts läßt sich durch Subtraktion der Gesamthalpie des Ensembles nach

$$\sum_n \Delta H_f(\text{Komponenten}) - \Delta H_f(\text{Ensemble}) = \Delta H_f(\text{OH} \cdots \text{O})$$

die Brücken-Wechselwirkungsenthalpie als Maß für die Stabilisierung durch Aggregatbildung berechnen. Für das trimere 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon (Abb. 13: A) ergeben sich nach $(-1798) - (-1769) = -29 \text{ kJ mol}^{-1}$ H-Brücken-Gewinn, für das Dimethoxyethan-Solvat (Abb. 13: B) aus der Differenz $(-2218) - (-2188) = -30 \text{ kJ mol}^{-1}$ und für das zweifache Dioxan-Addukt mit $(-1262) - (-1246) = -16 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Abb. 13: C) der geringste H-Brücken-Anteil. Alle drei verschiedenartigen Kristallstrukturen (Abb. 13) des 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon werden somit durch H-Brücken stabilisiert, welche einen thermodynamisch günstigen Beitrag zur bislang nach dem Atom/Atom-Potential-Verfahren nicht berechenbaren Gitter(sublimations)energie liefern.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Kristallstrukturen von 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon und seinen Dimethoxyethan- und Dioxan-Solvaten weisen für Phenol-Derivate typische Merkmale auf: Die HO-Gruppen liegen weitgehend in den Sechsring-Ebenen, und die Bindungswinkel $\angle \text{CCO}$ unterscheiden sich voneinander. Die Packungsmotive sind durch O-H...O-verknüpfte Molekül-Aggregate gekennzeichnet und enthalten teils drei unabhängige Molekülkonformere, da die Rotationsbarrieren der (H₃C)₃Si-Substituenten, für die nach PM3-Hyperflächenberechnung etwa 4 kJ mol^{-1} abgeschätzt werden, nur gering sind. Weitere PM3-Berechnungen belegen, daß die Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Aggregaten in den drei untersuchten Kristallen bis zu 30 kJ mol^{-1} energetisch begünstigt ist.

Wiewohl spekulativ, sei abschließend darauf hingewiesen, daß die beiden Dimethoxyethan und Dioxan ent-

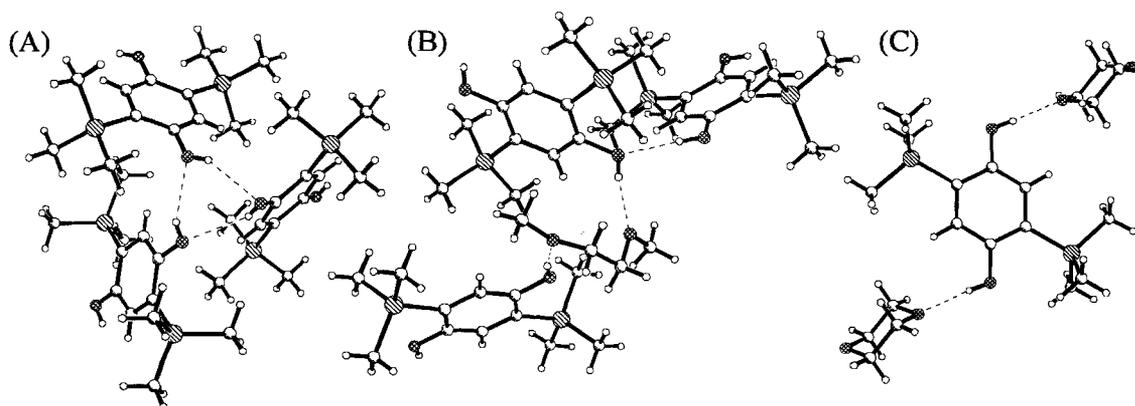


Abb. 13 Kleinstmögliche Wasserstoffbrücken-Aggregate in den Kristallstrukturen von (A) 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon, (B) seinem Dimethoxyethan-Solvat und (C) seinem Dioxan-Solvat.

haltenden Kristallstrukturen sehr wohl Moment-Aufnahmen aus den dynamischen Kristallzüchtungs-Lösungen darstellen können.

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

Beschreibung der Versuche

2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon wird ausgehend von *2,5-Dibromhydrochinon* in vierstufiger Synthese nach [37] hergestellt.

2,5-Dibromhydrochinon [36]

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 zugetropft, daß die Reaktionstemperatur 10 °C nicht übersteigt. Nach 12 h Stehen bei Raumtemperatur wird der entstandene gelbe Feststoff abfiltriert und bis zur neutralen Reaktion des Filtrates mit Wasser gewaschen. Umkristallisation aus Methanol liefert nach Trocknen bei 10–2 mbar 20 g (75%) farblosen Feststoff mit Fp. 192 °C (Lit. [36] 189 °C).

2,5-Dibrom-1,4-bis(trimethylsiloxy)-benzol [37, 38]

20 g (74.6 mmol) *2,5-Dibromhydrochinon* werden in 300 ml wasserfreiem Toluol unter Argon zum Sieden erhitzt und innerhalb einer Stunde 58 ml (456.7 mmol) Trimethylchlorsilan in 25 ml Pyridin zugetropft. Nach 6 h Erhitzen unter Rückfluß wird bei 10–1 mbar auf etwa die Hälfte eingeeengt, das ausgefallene Pyridiniumchlorid abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Umkristallisation aus *n*-Hexan ergibt 24 g (78%) farblosen Feststoff mit Fp. 58–59 °C.
C: Ber. 34.96 Gef. 35.09; H: Ber. 4.98 Gef. 4.75.

2,5-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylsiloxy)-benzol [37, 38]

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 Minuten zugetropft und das Reaktionsgemisch weitere 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird der entstandene blaue Feststoff unter Argon abfiltriert, das Filtrat bei 10–1 mbar eingedampft und der Rückstand bei 10–2 mbar getrocknet. Erhalten werden 7.33 g (40%) gelblich gefärbter Feststoff mit Fp. 126 °C (Lit. [37] 125 °C) nach Umkristallisation aus Methanol.

C: Ber. 54.22 Gef. 54.07; H: Ber. 9.61 Gef. 9.40.

2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon [37]

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 10–1 mbar eingedampft. Umkristallisation aus *n*-Hexan liefert 1.2 g (47%) farblose Nadeln mit Fp. 186 °C (Lit. [37] 187 °C). C: Ber. 56.64 Gef. 58.69; H: Ber. 8.72 Gef. 8.90. – IR: 3410 cm⁻¹ (s) OH, 2960 cm⁻¹ (m) C–H, 1370 cm⁻¹ (s) O–H. Bei erneuter Umkristallisation aus Toluol/*n*-Hexan entstehen farblose, transparente Rauten.

Kristallstrukturbestimmung von *2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon*

Kristallgröße: 0.30 × 0.47 × 0.5 mm³, C₁₂H₂₂O₂Si₂, MG = 254.48, a = 2106.8 (3), b = 1127.1 (1), c = 2011.9 (2) pm, β = 103.42 (1)°, V = 4647 (2) × 10⁶ pm³, (T = 293 K), ρ_{ber} = 1.091 g cm⁻³, monoklin, C2/c (Nr. 15), Z = 12, Cu-K_α-Strahlung, λ = 154.184 pm, μ = 19.9 cm⁻¹. Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, 5668 Reflexe im Bereich 3° ≤ 2θ ≤ 120°, davon 3460 symmetrieeunabhängige und 3294 mit Fo > 4σ (Fo) zur Verfeinerung verwendet. Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fouriermethode (SHELXS-86). R_{int} = 0.033, Strukturverfeinerung gegen F² (SHELXL-93), R = 0.047 für 3294 Fo > 4σ(Fo) und 229 Parameter. wR2 für alle 3460 Reflexe: 0.1321. Restelektronendichte: 0.37/–0.32 e/Å³. Die C-, O-, Si-Atome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reiter-Modell verfeinert. Die Wasserstoffatome an O1, O2 und O3 wurden frei verfeinert. Der Kristall zeigt während der Messung einen starken anisotropen Verfall, welcher die Intensität dreier Standardreflexe um 39, 20 und 73% verringerte. Eine anisotrope Zerfallskorrektur wurde durchgeführt.

Einkristallzüchtung von *Tris(2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon)-Bis(dimethoxyethan)*

Durch isotherme Destillation von *n*-Hexan in eine gesättigte Lösung des Hydrochinons in Dimethoxyethan. Es werden empfindliche, farblose Prismen erhalten, welche sehr schnell Lösungsmittel unter Trübung verlieren.

Kristallstrukturbestimmung von *Tris(2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon)-dimethoxyethan*

(C₁₂H₂₂O₂Si₂)₃ · 2/3 C₄H₁₀O₂, Kristallgröße: 0.6 × 0.4 × 0.2 mm³, MG = 943.67, a = 1157.9 (3), b = 1158.3 (3), c = 1257.8 (3) pm, α = 103.43 (1)°, β = 116.47 (1)°, γ = 95.78 (1)°, V = 1427.74 × 10⁶ pm³, (T = 150 ± 0.5 K), ρ_{ber} = 1.098 g cm⁻³, triklin P1 (Nr. 2), Z = 1, Mo-K_α-Strahlung, λ = 71.073 pm, μ = 0.19 mm⁻¹. Siemens AED-II 4-Kreis-Diffraktometer, 5314 Reflexe im Bereich 3° ≤ 2θ ≤ 50° gemessen, davon 5031 symmetrieeunabhängige und 4617 mit I < 0.5σ (I) zur Verfeinerung verwendet. Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fouriermethode (SHELXTL PLUS). R = 0.0319, R_w = 0.0346 für 444 Parameter. W = 1/(σ²(F) + 0.0001 F²), GOOF = 2.661, Shift/Error ≤ 0.001, Restelektronendichte 0.30/–0.23 e/Å³. Die C-, O-, Si-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert.

Einkristallzüchtung von 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon-Bis(Dioxan)

Durch isotherme Destillation von *n*-Hexan in eine gesättigte Lösung des Hydrochinons in Dioxan. Erhalten werden farblose Prismen, die sich nach kurzer Zeit unter Lösungsmittelverlust trüben.

Kristallstrukturbestimmung von 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon-Bis(dioxan)

$C_{12}H_{22}O_2Si_2 \cdot 2 C_4H_8O_2$, Kristallgröße: $0.34 \times 0.4 \times 0.5 \text{ mm}^3$, $MG = 430.68$, $a = 634.6 (1)$, $b = 975.8 (1)$, $c = 1046.4 (1)$ pm, $\alpha = 104.00 (1)^\circ$, $\beta = 93.83 (1)^\circ$, $\gamma = 91.24 (1)^\circ$, $V = 626.86 \times 10^6 \text{ pm}^3$, ($T = 200 \pm 0.5 \text{ K}$), $\rho_{\text{ber}} = 1.141 \text{ g cm}^{-3}$, triklin $P1$ (Nr. 2), $Z = 1$, Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, $\mu = 0.17 \text{ mm}^{-1}$. AED-II 4-Kreis-Diffraktometer, 3800 Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ gemessen, davon 3493 symmetrieunabhängige und 3085 mit $I < 1.0\sigma(I)$ zur Verfeinerung verwendet. Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fouriermethode (SHELXTL PLUS). $R = 0.0417$, $R_w = 0.0423$ für 204 Parameter. $W = 1/(\sigma^2(F) + 0.0001 F^2)$, $GOOF = 2.9899$, $\text{Shift/Error} \leq 0.001$, Restelektronendichte $0.238/-0.22 \text{ e/\AA}^3$. Die C-, O-, Si-Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern, die Wasserstoffatome mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404844 (2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon), CSD-404845 (2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon-Bis(dioxan)) und CSD-404846 (Tris(2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon)-Bis(dimethoxyethan)) angefordert werden.

PM3-Berechnungen [39]

Diese sind ausgehend von den Kristallstrukturdaten mit idealisierten C-H- und O-H-Bindungslängen von 109 und 95 pm mit der SCAMP IV/1 Version des MOPAC-Programms (T. Clark, Universität Erlangen) auf dem Rechner IBM RISC 6000-320 des Arbeitskreises durchgeführt worden.

Literatur

- [1] 75. Mitteilung: H. Bock, R. Dienelt, H. Schödel, Z. Havlas, *Tetrahedron Lett.* **43** (1995) 7855
- [2] S. Nick, Teil der Dissertation, Universität Frankfurt 1994
- [3] Vgl. z. B. Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie* (Ed. E. Müller), 4. Auflage, Bd. 6/1c, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1976
- [4] Vgl. z. B. „The Chemistry of the hydroxyl group“ in *The Chemistry of Functional Groups* (Ed. S. Patai), Wiley, London 1971
- [5] Vgl. z. B. K. Weissmermel, H.-J. Arpe, „Industrielle organische Chemie“, 3. Auflage, VCH, Weinheim 1988
- [6] Vgl. z. B. A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. M. Cox, „Prinzipien der Biochemie“, 2. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1994
- [7] R. Perrin, R. Lamartine, M. Perrin, A. Thozet in „Or-

- ganic Solid State Chemistry“, (Ed. G. R. Desiraju) Elsevier, Amsterdam 1987, S. 271 und zit. Lit.
- [8] D. S. Chemla, J. Zyss, „Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals“ in *Quantum Electronics – Principles and Application* (Ed. P. F. Liao, P. Kelley), Vol. 1 und 2, Academic Press, New York 1987 und zit. Lit.
- [9] Vgl. 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** (1992) 564; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31** (1992) 550 sowie zit. Lit.
- [10] H. Bock, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **87** (1994) 23 und zit. Lit.
- [11] C. Puebla, T.-K. Ha, *J. Mol. Struct.* **204** (1990) 337
- [12] P. Politzer, N. Sukumar, *J. Mol. Struct.* **179** (1988) 439
- [13] C. W. Bock, M. Trachtman, P. George, *J. Mol. Struct.* **139** (1986) 63
- [14] S. Marriott, R. D. Topsom, *Aust. J. Chem.* **39** (1986) 1157
- [15] H. Konschin, *J. Mol. Struct.* **92** (1983) 173
- [16] T. Schaefer, T. A. Wildman, R. Sebastian, *J. Mol. Struct.* **89** (1982) 93
- [17] 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** (1991) 187
- [18] Vgl. z. B. R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 320
- [19] A. Domenicano, P. Murray-Rust, A. Vaciago, *Acta Crystallogr. Sect. B* **39** (1983) 457 und zit. Lit.; vgl. auch P. Murray-Rust, *Tetrahedron Lett.* **24** (1979) 2283, A. Domenicano, A. Vaciago, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35** (1979) 1382 sowie zusammen mit C. A. Coulson, ebenda **31** (1975) 221 u. 1630 oder A. Domenicano, P. Mazzeo, A. Vaciago, *Tetrahedron Lett.* **13** (1976) 1029
- [20] R. Norrestam, L. Schepper, *Acta Chem. Scand. Sect. A* **35** (1981) 91
- [21] F. L. Hirshfeld, *Israel J. Chem.* **2** (1964) 87
- [22] Vgl. z. B. H. Bock, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1659; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1627 und zit. Lit.
- [23] H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammel, P. Hänel, B. Hierholzer, U. Lechner-Knoblach und H. P. Wolf, in „Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry“ (Ed. H. Sakurai), E. Horwood Lim., Chichester 1985, S. 45–73; vgl. auch H. Bock, *Nova Acta Leopoldina, Neue Folge* **264/59** (1985) 93, *L'actualité Chimique* **1986/3**, 33 oder *Polyhedron* **7** (1988) 2429
- [24] H. Bock, S. Nick, C. Näther, K. Ruppert, *Z. Naturforsch. B* **50** (1995) 595
- [25] Vgl. z. B. J. Elmsley, *Chem. Soc. Rev.* **9** (1980) 91
- [26] Vgl. z. B. J. A. Riddick, W. B. Bunger „Organic Solvents“ in *Techniques of Chemistry* (Ed. A. Weissberger), Vol. 2, 3. Auflage, Wiley, New York 1970
- [27] H. Bock, W. Seitz, Z. Havlas, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **105** (1993) 410; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32** (1993) 411 und zit. Lit.
- [28] H. Bock, R. Dienelt, H. Schödel, Z. Havlas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1792 und zit. Lit.

- [29] H. Bock, H. Schödel, unveröffentlicht. Vgl. Diplomarbeit M. Gluth, Universität Frankfurt, 1993
- [30] J. C. Barnes, J. D. Platon, C. S. Bryth, *Acta Crystallogr. Sect. C* **46** (1990) 1183
- [31] O. Hassel, C. Rømming, *Acta Chem. Scand.* **14** (1960) 398
- [32] T. Gramstad, S. Husebye, K. Maartmann-Moe, *Acta Chem., Scand. Ser. B* **39** (1985) 767
- [33] S. A. Bourne, L. Johnson, C. Marais, L. R. Nassimbeni, E. Weber, K. Skobridis, F. Toda, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2* **1991**, 1707
- [34] F. H. Herbstein, M. Kapon, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34** (1978) 1608
- [35] Vgl. z. B. J. Bernstein in „Organic Solid State Chemistry“ (Ed. G. R. Desiraju), Elsevier, Amsterdam 1987, S. 471-517 und zit. Lit.
- [36] E. Sarauw, *Liebigs Ann.* **209** (1881) 108
- [37] H. Bock, H. Alt, *Angew. Chem.* **79** (1967) 932; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 941; sowie Dissertation H. Alt, München 1968
- [38] G. D. Cooper, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 925 u. 4171
- [39] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **10** (1989) 209

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. Bock
Chemische Institute der Universität Frankfurt
Marie-Curie-Str. 11
D-60439 Frankfurt/Main, Germany