

**Bis[3,4,5,6-tetrabrom-1,2-benzoldiolato(2–)]-
(pyrrolidiniomethyl)silicat-Acetonitril-Solvat
[(C₆Br₄O₂)₂SiCH₂(H)NC₄H₈ · CH₃CN]:
Synthese sowie Kristall- und Molekülstruktur
eines zwitterionischen λ⁵-Spirosilicats**

Reinhold Tacke*, Jörg Sperlich, Carsten Strohmann, Brigitta Frank

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstraße, Geb. 30.45,
W-7500 Karlsruhe 1, Bundesrepublik Deutschland

und Günter Mattern

Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe, Engesserstraße, Geb. 30.45,
W-7500 Karlsruhe 1, Bundesrepublik Deutschland

Professor Hans Wondratschek anlässlich seiner Emeritierung gewidmet

Eingegangen am 14. Januar 1991; in endgültiger Form: 12. April 1991

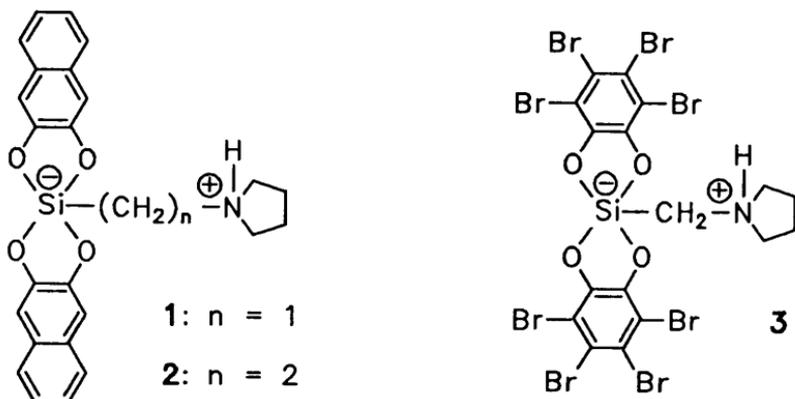
Crystal structure / Zwitterionic spirosilicate /
(C₆Br₄O₂)₂SiCH₂(H)NC₄H₈ · CH₃CN

Abstract. Single crystal X-ray studies on bis[3,4,5,6-tetrabromo-1,2-benzenediolato(2–)](pyrrolidiniomethyl)silicate acetonitrile solvate [(C₆Br₄O₂)₂SiCH₂(H)NC₄H₈ · CH₃CN; monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 808.5(4), *b* = 1533.0(8), *c* = 2212.6(1) pm, β = 97.67(2)°, *Z* = 4] revealed a zwitterionic structure with a pentacoordinate, formally negatively charged silicon atom and a positively charged ammonium moiety. The silicon atom is surrounded by four oxygen atoms and one carbon atom in a trigonal-bipyramidal fashion, with the carbon atom in an equatorial position. The structure is displaced by 7.0% from the trigonal bipyramid towards the square pyramid. The zwitterion and the CH₃CN molecule form intermolecular N–H...N hydrogen bonds.

* Korrespondenzautor.

Einleitung

Während *ionisch* aufgebaute λ^5 -Spirosilicate strukturell bereits recht gut untersucht sind (Übersichtsarbeiten: Corriu und Young, 1989; Lukevics, Pudova und Sturkovich, 1989; Sheldrick, 1989; Tandura, Voronkov und Alekseev, 1986), ist über *zwitterionische* λ^5 -Spirosilicate bisher nur sehr wenig bekannt (Strohmann, Tacke, Mattern und Kuhs, 1991; Tacke, Sperlich, Strohmann und Mattern, 1991; und dort zitierte Literatur). Nachdem wir in vorangegangenen Mitteilungen über die Synthese und strukturelle Charakterisierung der spirocyclischen λ^5 -Silicate **1** · CH₃CN (Tacke et al., 1991) und **2** · CH₃CN (Strohmann et al., 1991) berichtet haben, wird hier nun die Kristall- und Molekülstruktur eines weiteren Vertreters dieser Stoffklasse vorgestellt. Wir berichten über die Ergebnisse einer Einkristallröntgenstrukturanalyse eines Acetonitril-Solvats des Bis[3,4,5,6-tetrabrom-1,2-benzoldiolato(2-)](pyrrolidiniomethyl)silicats [**3** · CH₃CN].



Experimentelles

Synthese: **3** wurde in Analogie zur Synthese von **1** (Tacke et al., 1991) durch Umsetzung von Trimethoxy(pyrrolidinomethyl)silan [(CH₃O)₃SiCH₂NC₄H₈] mit Tetrabrombrenzkatechin [C₆Br₄(OH)₂] in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt und als Acetonitril-Solvat **3** · CH₃CN isoliert [Ausb. 88%, Schmp. 254°C (Zers.)]. – C₁₉H₁₄Br₈N₂O₄Si (1001.65). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.6 (CH₃CN), 23.0 (CCH₂C), 51.2 (SiCH₂N), 57.0 (CCH₂N), 106.5, 113.6 und 149.2 (C₆Br₄O₂), CH₃CN nicht lokalisiert. – ²⁹Si-NMR ([D₆]DMSO): δ = -72.7. – FAB-MS (negativ): m/z = 952 (M_{Zwitterion} - H⁺). – FAB-MS (positiv): m/z = 954 (M_{Zwitterion} + H⁺). – Die Messung der angegebenen NMR- sowie FAB-MS-Daten (bezogen auf ¹H, ¹²C, ¹⁴N, ¹⁶O, ²⁸Si und ⁷⁹Br) erfolgte unter

Tabelle 1. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von 3 · CH₃CN.

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Br(1)–C(3) | 1.869(4) | Br(2)–C(4) | 1.885(5) |
| Br(3)–C(5) | 1.891(5) | Br(4)–C(6) | 1.889(5) |
| Br(5)–C(9) | 1.876(5) | Br(6)–C(10) | 1.884(5) |
| Br(7)–C(11) | 1.889(5) | Br(8)–C(12) | 1.873(5) |
| Si–O(1) | 1.708(3) | Si–O(2) | 1.788(3) |
| Si–O(3) | 1.702(4) | Si–O(4) | 1.770(3) |
| Si–C(13) | 1.888(6) | O(1)–C(2) | 1.363(5) |
| O(2)–C(1) | 1.338(5) | O(3)–C(7) | 1.361(5) |
| O(4)–C(8) | 1.344(6) | N(1)–C(13) | 1.489(7) |
| N(1)–C(14) | 1.494(7) | N(1)–C(17) | 1.492(7) |
| N(2)–C(18) | 1.114(8) | C(1)–C(2) | 1.395(6) |
| C(1)–C(6) | 1.379(6) | C(2)–C(3) | 1.372(6) |
| C(3)–C(4) | 1.396(7) | C(4)–C(5) | 1.396(7) |
| C(5)–C(6) | 1.389(7) | C(7)–C(8) | 1.381(7) |
| C(7)–C(12) | 1.377(7) | C(8)–C(9) | 1.386(6) |
| C(9)–C(10) | 1.402(7) | C(10)–C(11) | 1.393(7) |
| C(11)–C(12) | 1.400(7) | C(14)–C(15) | 1.520(9) |
| C(15)–C(16) | 1.528(10) | C(16)–C(17) | 1.474(10) |
| C(18)–C(19) | 1.450(9) | | |
| O(1)–Si–O(2) | 88.7(1) | O(1)–Si–O(3) | 121.3(2) |
| O(2)–Si–O(3) | 88.9(2) | O(1)–Si–O(4) | 88.8(2) |
| O(2)–Si–O(4) | 176.0(2) | O(3)–Si–O(4) | 89.7(2) |
| O(1)–Si–C(13) | 120.8(2) | O(2)–Si–C(13) | 93.7(2) |
| O(3)–Si–C(13) | 117.9(2) | O(4)–Si–C(13) | 90.3(2) |
| Si–O(1)–C(2) | 113.6(3) | Si–O(2)–C(1) | 111.9(3) |
| Si–O(3)–C(7) | 112.8(3) | Si–O(4)–C(8) | 110.9(3) |
| C(13)–N(1)–C(14) | 116.3(4) | C(13)–N(1)–C(17) | 114.6(4) |
| C(14)–N(1)–C(17) | 103.9(4) | O(2)–C(1)–C(2) | 112.9(4) |
| O(2)–C(1)–C(6) | 127.0(4) | C(2)–C(1)–C(6) | 120.0(4) |
| O(1)–C(2)–C(1) | 112.8(4) | O(1)–C(2)–C(3) | 126.0(4) |
| C(1)–C(2)–C(3) | 121.2(4) | Br(1)–C(3)–C(2) | 119.2(3) |
| Br(1)–C(3)–C(4) | 121.7(3) | C(2)–C(3)–C(4) | 119.1(4) |
| Br(2)–C(4)–C(3) | 119.3(3) | Br(2)–C(4)–C(5) | 120.8(4) |
| C(3)–C(4)–C(5) | 119.8(4) | Br(3)–C(5)–C(4) | 120.2(3) |
| Br(3)–C(5)–C(6) | 119.3(3) | C(4)–C(5)–C(6) | 120.5(4) |
| Br(4)–C(6)–C(1) | 117.6(3) | Br(4)–C(6)–C(5) | 123.0(4) |
| C(1)–C(6)–C(5) | 119.4(4) | O(3)–C(7)–C(8) | 112.9(4) |
| O(3)–C(7)–C(12) | 125.0(4) | C(8)–C(7)–C(12) | 122.1(4) |
| O(4)–C(8)–C(7) | 113.6(4) | O(4)–C(8)–C(9) | 126.3(4) |
| C(7)–C(8)–C(9) | 120.1(4) | Br(5)–C(9)–C(8) | 118.5(4) |
| Br(5)–C(9)–C(10) | 122.9(3) | C(8)–C(9)–C(10) | 118.7(4) |
| Br(6)–C(10)–C(9) | 119.3(4) | Br(6)–C(10)–C(11) | 120.1(4) |
| C(9)–C(10)–C(11) | 120.7(4) | Br(7)–C(11)–C(10) | 121.5(4) |
| Br(7)–C(11)–C(12) | 118.4(4) | C(10)–C(11)–C(12) | 120.0(5) |
| Br(8)–C(12)–C(7) | 118.5(4) | Br(8)–C(12)–C(11) | 123.1(4) |
| C(7)–C(12)–C(11) | 118.4(5) | Si–C(13)–N(1) | 117.0(4) |
| N(1)–C(14)–C(15) | 103.6(5) | C(14)–C(15)–C(16) | 105.0(5) |
| C(15)–C(16)–C(17) | 106.9(6) | N(1)–C(17)–C(16) | 105.6(5) |
| N(2)–C(18)–C(19) | 177.5(8) | | |

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

| Atom | x | y | z | U_{eq}^a |
|-------|----------|----------|---------|-------------------|
| Br(1) | 4163(1) | 1300(1) | 8032(1) | 57(1) |
| Br(2) | 4567(1) | -841(1) | 7959(1) | 55(1) |
| Br(3) | 2584(1) | -1903(1) | 6773(1) | 66(1) |
| Br(4) | 211(1) | -780(1) | 5688(1) | 50(1) |
| Br(5) | 878(1) | 5385(1) | 6829(1) | 54(1) |
| Br(6) | 2344(1) | 6395(1) | 5672(1) | 58(1) |
| Br(7) | 3062(1) | 5238(1) | 4464(1) | 54(1) |
| Br(8) | 2390(1) | 3099(1) | 4461(1) | 62(1) |
| Si | 298(2) | 2291(1) | 6313(1) | 34(1) |
| O(1) | 1589(4) | 1964(2) | 6947(1) | 39(1) |
| O(2) | 146(4) | 1178(2) | 6069(1) | 36(1) |
| O(3) | 1062(4) | 2547(2) | 5654(1) | 38(1) |
| O(4) | 603(4) | 3384(2) | 6560(1) | 41(1) |
| N(1) | -3117(5) | 1734(3) | 5991(2) | 36(1) |
| N(2) | 6934(8) | 4977(4) | 1555(3) | 81(2) |
| C(1) | 1071(6) | 649(3) | 6460(2) | 32(1) |
| C(2) | 1912(6) | 1091(3) | 6960(2) | 34(1) |
| C(3) | 2965(6) | 661(3) | 7399(2) | 35(2) |
| C(4) | 3162(6) | -240(3) | 7348(2) | 38(2) |
| C(5) | 2325(6) | -684(3) | 6847(2) | 40(2) |
| C(6) | 1294(6) | -236(3) | 6399(2) | 36(2) |
| C(7) | 1422(6) | 3410(3) | 5613(2) | 33(1) |
| C(8) | 1149(6) | 3876(3) | 6124(2) | 35(2) |
| C(9) | 1394(6) | 4771(3) | 6145(2) | 35(1) |
| C(10) | 1991(6) | 5180(3) | 5650(2) | 39(2) |
| C(11) | 2292(6) | 4700(3) | 5142(2) | 39(2) |
| C(12) | 2008(6) | 3799(3) | 5122(2) | 38(2) |
| C(13) | -2021(7) | 2404(4) | 6328(3) | 46(2) |
| C(14) | -4926(7) | 1774(4) | 6066(3) | 56(2) |
| C(15) | -5757(7) | 1198(4) | 5554(3) | 66(2) |
| C(16) | -4593(9) | 1229(5) | 5063(3) | 76(3) |
| C(17) | -3118(8) | 1740(5) | 5317(3) | 59(2) |
| C(18) | 7289(8) | 5637(4) | 1738(3) | 59(2) |
| C(19) | 7821(11) | 6492(4) | 1969(3) | 77(3) |

^a Äquivalenter isotroper Temperaturfaktor, definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

den gleichen Bedingungen wie für $1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ beschrieben (Tacke et al., 1991).

Kristalldaten: Ein weißer Kristall der Dimension $0.24 \times 0.29 \times 0.34 \text{ mm}^3$ wurde durch Umkristallisation aus Acetonitril gezüchtet und bei Raumtemperatur einer Einkristallröntgenstrukturanalyse unterworfen. Die Gitter-

Parameter wurden zwischen $6^\circ \leq 2\theta \leq 28^\circ$ mit 42 Reflexen auf einem Picker-Diffraktometer bestimmt.

Datensammlung: Im ω - 2θ -Scan-Modus wurden unter Verwendung von Mo- K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator) 16167 Intensitäten ($-10 \leq h \leq 9$; $-18 \leq k \leq 18$; $-27 \leq l \leq 27$) zwischen $4^\circ \leq 2\theta \leq 53^\circ$ bestimmt. Die Meßgeschwindigkeit betrug 0.5 – 1 s/Schritt. Drei nach jeweils 150 min gemessene Referenz-Reflexe zeigten keine deutlichen Intensitätsveränderungen. Alle Berechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELXTL (Revision 4.1; Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, 1983) auf einem Nova-3-Rechner durchgeführt. Die Meßdaten wurden einer Lorentz-, Polarisations- und einer empirischen Absorptionskorrektur unterzogen [$\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 117.6 \text{ cm}^{-1}$]. Nach Mitteln über symmetrieäquivalente Reflexe ($R_{\text{Merge}} = 0.03$) verblieben 3748 mit einer Intensität $I \geq 3\sigma(I)$.

Strukturlösung und Verfeinerung: Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und durch Differenz-Fourier-Synthesen in der Raumgruppe $P2_1/c$ verfeinert. Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Das N(1)H-Wasserstoff-Atom und die beiden C(13)H-Wasserstoff-Atome wurden in Differenz-Fourier-Synthesen gefunden und isotrop verfeinert [die beiden C(13)H-Wasserstoff-Atome mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor]. Alle anderen Wasserstoff-Atome wurden berechnet und mit idealer Geometrie in die Verfeinerungen mit einbezogen (C-H-Abstand 0.96 Å). $R = 0.0325$, $R_w = 0.0351$ (mit Wichtung $W = 1/[\sigma^2(F) + 0.0006 \cdot |F|^2]$). Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt ($F_{\text{corr}} = F/(1 + 0.0002 E \cdot F^2/\sin^2 2\theta)^{1/4}$ mit $E = 8(2) \cdot 10^{-5}$). Restelektronendichte $0.67 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$; nahe Br(3).

Ergebnisse und Diskussion

Das λ^5 -Spirosilicat **3** kristallisiert aus Acetonitril mit einem CH₃CN-Molekül als Kristallsolvens in der Zusammensetzung **3** · CH₃CN (Raumgruppe $P2_1/c$). Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung sind in den Tabellen 1 und 2 sowie in den Abbildungen 1 und 2 zusammengefaßt.*

Das zentrale Silicium-Atom von **3** · CH₃CN wird von den fünf Atomen [O(1), O(2), O(3), O(4), C(13)] seiner drei Liganden in Form einer leicht

* Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55209, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

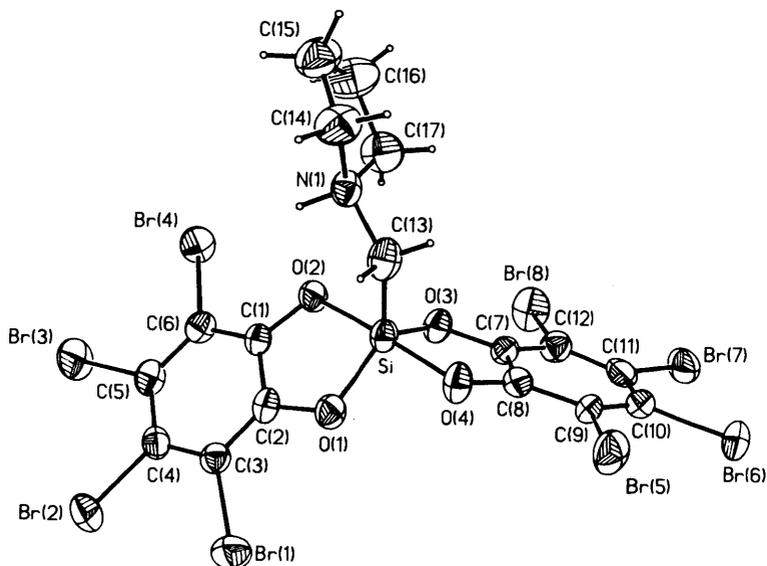


Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP-Darstellung) von $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ im Kristall mit Atombezeichnung (das Acetonitril-Molekül $\text{H}_3\text{C}(19) - \text{C}(18) \equiv \text{N}(2)$ ist nicht dargestellt).

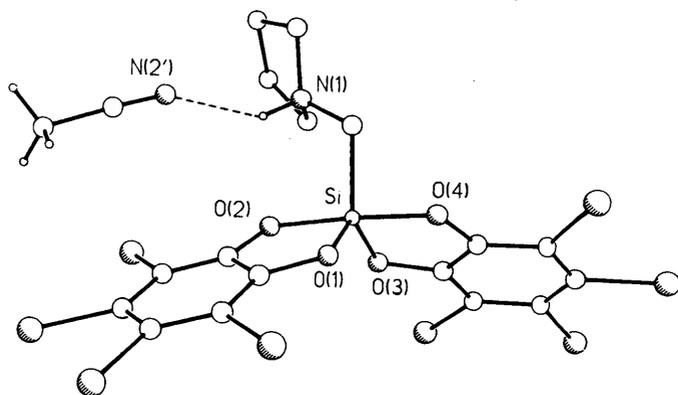


Abb. 2. Intermolekulare $\text{N} - \text{H} \cdots \text{N}$ -Wasserstoff-Brückenbindung zwischen dem Zwitterion und dem Acetonitril-Molekül im Kristall von $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

verzernten trigonalen Bipyramide umgeben – mit dem Kohlenstoff-Atom C(13) in einer äquatorialen Position. Der von den axialen Sauerstoff-Atomen O(2) und O(4) mit dem Silicium-Atom eingeschlossene Winkel beträgt 176.0° [O(2)–Si–O(4)], die von den äquatorialen Liganden mit dem Silici-

um-Atom eingeschlossenen Winkel betragen 121.3° [O(1)–Si–O(3)], 120.8° [O(1)–Si–C(13)] und 117.9° [O(3)–Si–C(13)]. Die übrigen von dem Silicium-Atom und seinen Liganden gebildeten Winkel liegen in der Nähe von 90° {88.7° [O(1)–Si–O(2)], 88.9° [O(2)–Si–O(3)], 88.8° [O(1)–Si–O(4)], 89.7° [O(3)–Si–O(4)], 93.7° [O(2)–Si–C(13)], 90.3° [O(4)–Si–C(13)]}. Der Abstand des Silicium-Atoms von der von O(1), O(3) und C(13) gebildeten Ebene beträgt 0.013 Å. Die beiden axialen Si–O-Abstände [Si–O(2) 1.788 Å, Si–O(4) 1.770 Å] sind deutlich länger als die beiden äquatorialen Si–O-Bindungslängen [Si–O(1) 1.708 Å, Si–O(3) 1.702 Å]. Die vier Si–O-Abstände sowie die Si–C-Bindungslänge [Si–C(13) 1.888 Å] liegen in den üblicherweise für Verbindungen des pentakoordinierten Siliciums gefundenen Bereichen. Die übrigen Bindungsabstände und -winkel in 3 · CH₃CN weisen – abgesehen von dem N(1)···N(2′)-Abstand (siehe unten) – keine Besonderheiten auf und bedürfen deshalb keiner weiteren Diskussion.

Der Verzerrungsgrad des trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeders von 3 · CH₃CN beträgt 7.0%, bezogen auf den Übergang von der idealen trigonalen Bipyramide zur idealen quadratischen Pyramide entlang der Reaktionskoordinate der *Berry*-Pseudorotation (berechnet gemäß Sheldrick, 1989; vgl. hierzu auch: Holmes und Deiters, 1977; Muettterties und Guggenberger, 1974). Für die strukturverwandten Verbindungen 1 · CH₃CN und 2 · CH₃CN wurden dagegen wesentlich größere Verzerrungsgrade (20.5% bzw. 89.6%) gefunden (Tacke et al., 1991); im Falle von 2 · CH₃CN liegt sogar in erster Näherung eine quadratisch-pyramidale Anordnung vor. Unseres Wissens repräsentiert das Koordinationspolyeder von 3 · CH₃CN die bisher beste Annäherung an die ideale trigonale Bipyramide, die für ionische und zwitterionische λ⁵-Spirosilicate des Bis[arendiolato(2–)]organyl- und Bis[alkandiolato(2–)]organyl-Typs im Kristall beobachtet wurde.

Der vergleichsweise kurze Abstand zwischen N(1) und dem zu einem Acetonitril-Molekül gehörenden Stickstoff-Atom N(2′) sowie die durch Differenz-Fourier-Synthesen gefundene Lage des N(1)H-Wasserstoff-Atoms und die sich daraus ableitenden geometrischen Verhältnisse weisen auf eine intermolekulare N–H···N-Wasserstoff-Brückenbindung hin [N(1)···N(2′) 2.902 Å, N(1)H···N(2′) 2.112 Å, N(1)–H···N(2′) 145.2°; Abb. 2]. In den Verbindungen 1 · CH₃CN (Tacke et al., 1991) und 2 · CH₃CN (Strohmann et al., 1991) liegen derartige Wasserstoff-Brückenbindungen nicht vor; es wurden vielmehr intermolekulare N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den NH-Funktionen und den O-Atomen der Zwitterionen beobachtet, wodurch es zum Aufbau zentrosymmetrischer dimerer Einheiten (1 · CH₃CN) bzw. unendlicher Ketten (2 · CH₃CN) im Kristallverband kommt. Eine befriedigende Erklärung für die unterschiedliche Natur der Wechselwirkungen zwischen den Zwitterionen untereinander sowie zwischen den Zwitterionen und dem Kristallsol-

vens in den Festkörpern von $1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ kann bei dem derzeitigen Stand des Wissens nicht gegeben werden.

Danksagung: Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Dr. W. F. Kuhs (Karlsruhe) sei für wertvolle Diskussionen gedankt.

Literatur

- Corriu, R. J. P., Young, J. C.: Hypervalent Silicon Compounds. In: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2* (Hrsg. S. Patai, Z. Rappoport), S. 1241–1288, Chichester: John Wiley & Sons 1989.
- Holmes, R. R., Deiters, J. A.: Structural Distortions of Cyclic Phosphoranes and Berry Exchange Coordinate. A Quantitative Description. *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3318–3326.
- Lukevics, E., Pudova, O., Sturkovich, R.: *Molecular Structure of Organosilicon Compounds*, Chichester: Ellis Horwood Ltd. 1989.
- Muetterties, E. L., Guggenberger L. J.: Idealized Polytopal Forms. Description of Real Molecules Referenced to Idealized Polygons or Polyhedra in Geometric Reaction Path Form. *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1748–1756.
- Sheldrick, W. S.: Structural Chemistry of Organic Silicon Compounds. In: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg. S. Patai, Z. Rappoport), S. 227–303, Chichester: John Wiley & Sons 1989.
- Strohmann, C., Tacke, R., Mattern, G., Kuhs, W. F.: Bis(2,3-naphthalindiolato)[2-(pyrrolidinio)ethyl]silicat: Synthese und strukturelle Charakterisierung eines zwitterionischen λ^5 -Spirosilicates. *J. Organomet. Chem.* **403** (1991) 63–71.
- Tacke, R., Sperlich, J., Strohmann, C., Mattern, G.: Bis[2,3-naphthalindiolato(2-)]-(pyrrolidiniomethyl)silicat-Acetonitril-Solvat: Synthese sowie Kristall- und Molekülstruktur eines zwitterionischen λ^5 -Spirosilicates. *Chem. Ber.* **124** (1991) 1491–1496.
- Tandura, S. N., Voronkov, M. G., Alekseev, N. V.: Molecular and Electronic Structure of Penta- and Hexacoordinate Silicon Compounds. *Topics Curr. Chem.* **131** (1986) 99–189.