

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

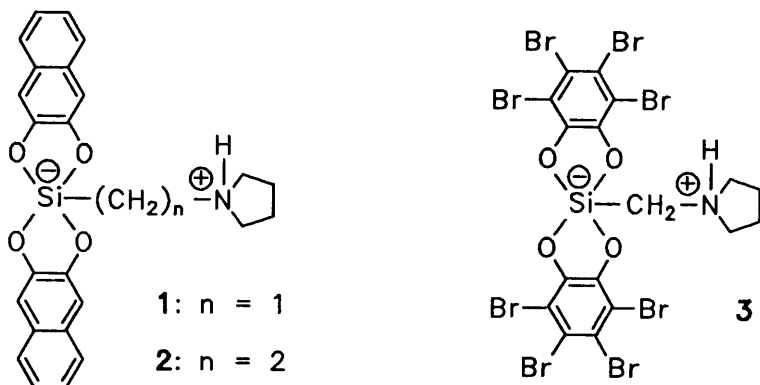
Crystal structure / Zwitterionic spirosilicate /
(C₆Br₄O₂)₂SiCH₂(H)NC₄H₈ · CH₃CN

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 CH_3CN -Molekül als Kristallsolvens in der Zusammensetzung $3 \cdot CH_3CN$ (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 $3 \cdot CH_3CN$ 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.

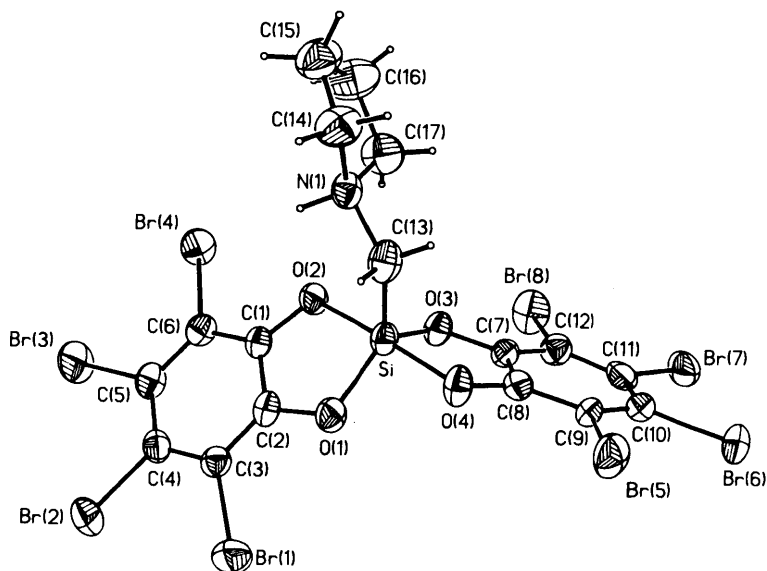


Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP-Darstellung) von $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ im Kristall mit Atombezeichnung (das Acetonitril-Molekül $\text{H}_3\text{C}(19) - \text{C}(18) \equiv \text{N}(2)$ ist nicht dargestellt).

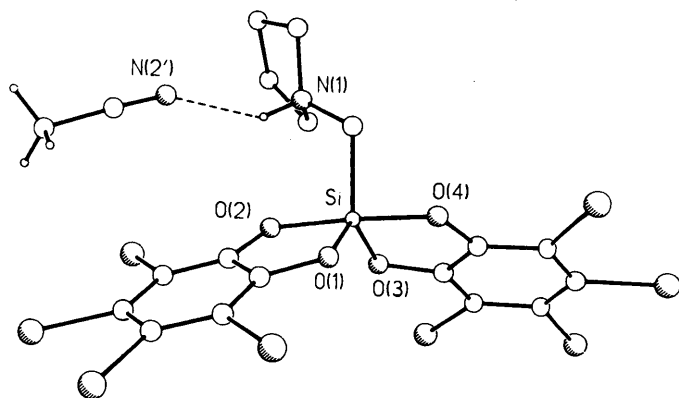


Abb. 2. Intermolekulare $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ -Wasserstoff-Brückenbindung zwischen dem Zwitterion und dem Acetonitril-Molekül im Kristall von $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

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.