

Beiträge zur Chemie der Halogensilan-Addukte, X¹⁾

Bis(2,2'-bipyridin)-Komplexe des Siliciums Direktsynthese, Struktur und Eigenschaften

Dieter Kummer*, Karl-Eugen Gaißer und Tarimala Seshadri

Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH) Karlsruhe,
Englerstr. 11, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 12. August 1976

Bis(2,2'-bipyridin)-Komplexe des Siliciums (1–13) werden durch direkte Reaktion von Diiodsilanen SiXYI_2 mit 2,2'-Bipyridin in Chloroform dargestellt. Die neue Methode ist allgemein anwendbar. Die neuen Verbindungen sind ionisch. In Lösung liegen *cis*-oktaedrische $[\text{SiXYbipy}_2]^{2+}$ -Kationen (für $X, Y \neq \text{I}$) vor. Ähnliche Strukturen werden für die Festkörper abgeleitet. Für Komplexe mit $X, Y = \text{I}$ ist eine Ionisierung dieser Bindungen möglich. Die Solvolysebeständigkeit ist abhängig von den Substituenten. Sie läßt eine Korrelation mit den relativen Acceptorstärken der Silane zu, während sterische Faktoren ohne größere Bedeutung sind.

Contributions to the Chemistry of Halosilane Adducts, X¹⁾

Bis(2,2'-bipyridine) Complexes of Silicon, Direct Synthesis, Structure, and Properties

Bis(2,2'-bipyridine) complexes of silicon (1–13) have been synthesized by the direct reaction of 2,2'-bipyridine with diiodosilanes SiXYI_2 in chloroform. The new method is generally applicable. The new compounds are ionic. In solution they contain the *cis*-octahedral $[\text{SiXYbipy}_2]^{2+}$ -cation (for $X, Y \neq \text{I}$). Similar structures are deduced for the solid state. Ionisation of the SiI bonds may occur in complexes with $X, Y = \text{I}$. Their solvolytic properties are dependant on the substituents of Si. These properties may be related to the relative acceptor strength of the silanes. Steric factors appear to be of little importance.

Die von uns früher beschriebenen Bis(2,2'-bipyridin)-Komplexe des Siliciums zeichnen sich durch eine für diesen Verbindungstyp ungewöhnliche Solvolysestabilität aus²⁻⁴⁾. Da bisher nur wenige Verbindungen dargestellt werden konnten, ist nicht bekannt, ob es sich dabei um eine allgemeine Eigenschaft dieser Verbindungsklasse handelt und durch welche Faktoren sie bedingt ist.

Die im folgenden mitgeteilte Synthese derartiger Komplexe durch direkte Reaktion von 2,2'-Bipyridin mit Diiodsilanen ist im weiten Umfang anwendbar und erlaubt nun die Darstellung einer großen Zahl verschieden substituierter Silankomplexe.

¹⁾ IX. Mittel.: D. Kummer und T. Seshadri, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

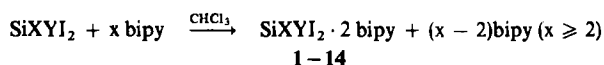
²⁾ D. Kummer und H. Köster, Z. Anorg. Allg. Chem. **398**, 279 (1973).

³⁾ D. Kummer und T. Seshadri, Angew. Chem. **87**, 742 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 699 (1975).

⁴⁾ D. Kummer und T. Seshadri, Z. Anorg. Allg. Chem. **428**, 129 (1977).

Darstellung

2,2'-Bipyridin (bipy) reagiert mit Halogensilanen unter Bildung der Mono-bipy-Komplexe, auch wenn die Base in großem Überschuß vorliegt. Selbst mit SiI_4 war in Benzol nur der 1:1-Komplex erhalten worden⁵⁾, obwohl diese Verbindung wegen der relativ leicht ionisierbaren SiI-Bindungen günstige Voraussetzungen für die Bildung eines 1:2-Komplexes mitbringt. Unsere systematischen Untersuchungen haben jetzt ergeben, daß die Bildung der 1:2-Komplexe eintritt, wenn bei Verwendung von Halogensilanen als Ausgangsverbindungen mindestens zwei SiI-Bindungen vorliegen und wenn Chloroform als Reaktionsmedium verwendet wird.



	X	Y		X	Y		X	Y
1 ⁴⁾	Cl	Cl	6	CH ₃	CH ₃	11	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
2	Cl	CH ₃	7	I	I	12	OCH ₃	CH ₃
3	Cl	H	8	I	CH ₃	13	OCH ₃	H
4	H	H	9	I	H	14	bipy	
5	H	CH ₃	10	C ₆ H ₅	CH ₃			

Auf diesem Wege haben wir die Verbindungen 1–13 dargestellt. Auch Silane mit großen Substituenten X und Y (z. B. X = Y = Ph) bilden 1:2-Komplexe. Bisher wurde kein Beispiel gefunden, in dem die Bildung eines 1:2-Komplexes ausblieb. Sterische Gegebenheiten können daher auf die Bildung der Verbindungen nur geringen Einfluß haben. Wesentlich für die Reaktion ist dagegen die Anwesenheit von SiI-Bindungen. SiBr_4 , SiCl_4 und substituierte Dichlorsilane bilden unter gleichen Bedingungen lediglich die 1:1-Komplexe. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit der zunehmend schwereren Ionisierbarkeit der Si-Halogenverbindungen in gleicher Richtung. Die Komplexbildung erfordert die Ionisierung von mindestens zwei Si-Halogenbindungen.

Die Bildung eines 1:3-Komplexes, der dem von uns früher beschriebenen $[\text{Si}(\text{bipy})_3]\text{Br}_4$ ⁶⁾ entsprechen würde, tritt unter den hier angewandten Bedingungen selbst mit SiI_4 nicht ein. Dasselbe gilt auch für die Reaktion mit Pyridin (py). $[\text{SiI}_2\text{py}_4]\text{I}_2$, das von der Stöchiometrie her $\text{SiI}_4 \cdot 2 \text{ bipy}$ entspricht, ist seit langem bekannt⁷⁾, ein 1:6-Komplex von Pyridin mit SiI_4 dagegen nicht. Von uns durchgeführte Umsetzungen dieser beiden Verbindungen in CHCl_3 , $\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}$ und $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{NO}_2$ führten ebenfalls stets zu dem 1:4-Komplex.

Struktur der festen Verbindungen

Die IR-Spektren der festen Verbindungen weisen hinsichtlich der bipy-Banden untereinander und zu den Spektren der früher beschriebenen Bis-bipy-Komplexe^{2,4)} große Ähnlichkeit auf. Damit ist das Vorliegen des gleichen Komplextyps für die festen Verbindungen nachgewiesen.

⁵⁾ U. Wannagat, K. Hensen und F. Vielberg, Monatsh. Chem. 98, 1415 (1967).

⁶⁾ D. Kummer und H. Köster, Z. Anorg. Allg. Chem. 402, 297 (1973).

⁷⁾ U. Wannagat, R. Schwarz, H. Voss und K. G. Knauff, Z. Anorg. Allg. Chem. 277, 73 (1954).

Tab. 1. Charakteristische IR-Frequenzen^{a)} der Bis(2,2'-bipyridin)-Komplexe 1-14

ν(Si-Element)	Bereich ^{b)} und Zuordnung			Ring-atmung	Bereich ^{b)} und Zuordnung		Ver-schiedenes ^{c)}
	1700-1520 cm ⁻¹	900-600 cm ⁻¹	600-250 cm ⁻¹		γ(CH) ^{e)}	Gerüst-deformation ^{b)}	
	ν(Ring)(C=C, C=N) ^{d)}						
1	-	1620, 1612; 1570, 1568	1022 m	770 s, 720 s	683 m, 670 m 659 m, 652 sh	510 vs, 499 s, 482 s 476 s, 440 s, 416 w	
2	694 s (νSiC) ^{e)}	1616, 1609; 1570, 1565	1019 m	770 s, 761 s 721 s, 718 s	670 s, 651 w 645 w	500 s, 478 s, 471 s 451 m, 441 s, 422 s, b 381 w, 345 w	
3	2142 m, b (νSiH)	1615, 1610; 1570, 1560	1020 m	770 s, 725 s	685 m, 670 sh 650 m	510 m, 500 m, 480 s 465 s, 430 m, 370 m	980 m (δSiH) 940 m (pSiH)
4	2026 s, b (νSiH)	1617, 1604; 1571, 1562	1018 s	768 s, 740 m 725 s	670 s, 668 m 657 m, 649 m 639 m	507 s, 463 vs, 439 m 421 s, 410 sh, 380 w 364 m, 320 m	978 vs (δSiH) 802 m (pSiH)
5	2060 w, b (νSiH)	1615, 1607; 1570, 1563	1020 m	765 s, b, 729 s 720 sh	679 m, 669 m 660 m, 649 w 644 w, 637 w (+ νSiC)	500 s, 490 sh, 471 m 468 m, 445 sh, 439 s 424 s, 380 w, 361 m 308 m	982 s, b (δSiH) 952 s, b (pSiH)
6	799 s, 661 m (ν _{as} ν ₂ SiC) ^{e)}	1610, 1600; 1570, 1560	1012 m	781 w, 774 s 768 w, 739 w 729 s, 725 sh	680 m, 669 sh 656 sh, 644 w 634 w, (661 m, νSiC)	494 m, 463 m, 431 m 422 sh, 411 s, b, 349 m 307 w, 296 m	
7	-	1616, 1610; 1571, 1562	1020 m	800 w, 791 w 780 m, 767 s 716 s, 711 s	679 m, 669 m 659 m, 650 w	498 s, 471 s, 459 s 422 w, 415 m, 410 sh 399 sh, 393 m, 381 m	
8	700 m (νSiC) 370 m (νSiI) ^{e)}	1617, 1607; 1570, 1561	1019 m	770 s, 760 s 725 s, 720 sh	671 m, 664 sh 650 w, 646 w	500 m, 492 m, 472 sh 467 m, 445 s, 422 m, b (370 s νSiI) 333 w	
9	2122 m, b (νSiH) 370 m (νSiI) ^{e)}	1615, 1610; 1570, 1560	1020 m	770 s, 750 vw 740 vw, 720 s	682 m, 670 w 660 sh, 650 w	509 m, 490 vw, 470 s 455 w, 425 sh, 420 w (370 m νSiI)	980 m (δSiH) 970 sh (pSiH)

Tab. 1 (Fortsetzung)

ν(Si-Element)	1700–1520 cm ⁻¹		Bereich ^{b)} und Zuordnung 900–600 cm ⁻¹		600–250 cm ⁻¹		Ver- schiedenes ^{e)}
	ν(Ring) (C=C, C=N) ^{d)}	Ring- atmung	γ(CH) ^{e)}	Gerüst- deformation ^{f)}	(Ligand, Si-Halogen)		
10	—	1616, 1605; 1570, 1564	1014 m	812 w (νSiCH ₃) 708 m (νSiC?)	770 m, 745 s 729 s	668 w, 660 w	505 m, 480 w, 468 w 455 w, 430 w, 405 sh
11	—	1617, 1604; 1570, 1564	1015 m	895 w, 860 w 800 w	770 vs, 760 vs 750 vs, 722 s 712 s, 705 vs	682 s, 675 sh 660 s, 649 w 640 m	520 vs, 475 w, 460 s 440 s, 425 s, 410 sh 370 w
12	669 s, 701 s (νSiO, νSiC) ^{e)}	1615, 1607; 1570, 1564	1018 m	876 w (828 m, 810 s νSiCH ₃) (701 s, νSiC) (669 s, νSiO)	771 m, 760 s 736 w, 726 sh 724 s	654 w, 646 w 638 w	500 m, 480 m, 470 m 457 w, 438 s, 426 sh 415 sh, 396 w, 380 w
13	2020 w, b (νSiH)	1620, 1608; 1571, 1564	1022 m	705 s (νSiO)	770 sh, 760 s 720 s	675 w, 670 sh 650 sh	530 s, 495 sh, 480 m 460 m, 450 sh, 428 w 415 w
14	—	1581 s, 1560 s	997 m 904 sh 976 w	895 m	760 vs, 741 w	657 m, 653 w 620 m	407 m

a) In cm⁻¹, Nujolverreibungen.

b) Innerhalb der Bereiche sind alle Banden des Spektrums angegeben.

c) Mögliche Zuordnung.

d) Bandengruppe bei 1600 s, bei 1570 cm⁻¹ m, teilweise Schultern.

e) Nichtebene Deformations-schwingungen.

f) Ebene Gerüstdeformations-schwingungen.

Insbesondere stimmen die Spektren von $\text{SiCl}_2\text{I}_2 \cdot 2 \text{bipy}$ und von dem früher auf anderem Wege dargestellten $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]\text{I}_2^{4)}$ überein. Sie weisen die Identität der beiden Verbindungen und damit auch die Struktur des hier beschriebenen Komplexes als $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]\text{I}_2$ nach. In den Spektren der einzelnen Verbindungen treten zusätzlich zu den bipy-Banden die Banden der verschiedenen Substituenten am Silicium auf. In den Fällen, die eindeutige Zuordnungen gestatten, weisen sie ebenfalls auf die Komplexbildung hin. So sind SiX(Y) -Valenzschwingungen gegenüber den nicht koordinierten Silanen meist zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Charakteristische Frequenzen sind in Tab. 1 angegeben.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich für die Komplexe der Silane SiXYI_2 mit $\text{X, Y} = \text{H, Me, Ph, Cl}$ das Vorliegen ionischer Komplexe $[\text{SiXYbipy}_2]\text{I}_2$ mit einem hexakoordinierten Kation des Siliciums ableiten, wie es auch für die früher beschriebenen Komplexe²⁻⁴⁾ nachgewiesen wurde. Die Kationen können in *cis*- oder *trans*-Konfiguration vorliegen. Zwischen diesen Möglichkeiten lassen die IR-Spektren allein keine Unterscheidung zu. Für die gelösten Verbindungen ist über die NMR-Spektren (s. u.) in allen Fällen das Vorliegen *cis*-oktaedrischer $[\text{SiXYbipy}_2]^{2+}$ -Kationen nachweisbar (Abb.). Da die IR-Spektren der unmittelbar aus der direkten Synthese erhaltenen festen Verbindungen mit den Spektren der entsprechenden aus Lösungen wieder ausgefällten Verbindungen übereinstimmen, dürften in den Festsubstanzen ebenfalls die *cis*-oktaedrischen Komplexe vorliegen. Diese Folgerung wird dadurch gestützt, daß bei spektroskopischen Untersuchungen während des Lösungsvorgangs keine Änderungen der Spektren und damit Hinweise auf Umlagerungen beobachtet werden. Die Bildung der *cis*-Isomeren ist auch aus sterischer Sicht wahrscheinlicher. Im *trans*-Isomeren treten ungünstige sterische Wechselwirkungen zwischen den 6-H-Atomen der beiden sich gegenüberstehenden bipy-Moleküle auf. Aus diesem Grunde ist nicht anzunehmen, daß sich die in Lösung vorliegenden *cis*-Isomeren bei der Ausfällung in die *trans*-Form umlagern und damit die übereinstimmenden IR-Spektren den *trans*-Isomeren zukämen.

Bei Komplexen mit $\text{X} = \text{I}$ oder $\text{X, Y} = \text{I}$ ist eine Ionisierung dieser SiI -Bindungen denkbar, während sie bei SiCl -Bindungen außer Betracht bleiben kann. Es sind keine Beispiele einer direkten Ionisierung von SiCl -Bindungen bei der Komplexbildung mit bipy bekannt. In den IR-Spektren der Komplexe mit $\text{X, Y} = \text{I, CH}_3$ (8) und I, H (9) tritt jeweils eine relativ starke Bande bei 370 cm^{-1} auf, die einer SiI -Valenzschwingung zugeordnet werden könnte. Sie verschwindet in beiden Fällen sofort, wenn die Proben der Luft ausgesetzt werden. Dabei entstehen die Komplexe $[\text{Si(OH)Ybipy}_2]\text{I}_2$ ($\text{Y} = \text{CH}_3, \text{H}$)⁸⁾. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der möglichen Zuordnung, ohne sie jedoch nachweisen zu können. In den Verbindungen liegen daher wahrscheinlich hexakoordinierte Silicium-Kationen mit kovalenter SiI -Bindung $[\text{SiIYbipy}_2]^{2+} \cdot (\text{I}^-)_2$ vor. Bei der Verbindung $\text{SiI}_4 \cdot 2 \text{bipy}$ ist eine eindeutige Unterscheidung zwischen den Möglichkeiten $[\text{SiI}_2\text{bipy}_2]^{2+}(\text{I}^-)_2$ und $[\text{SiIbipy}_2]^{4+}(\text{I}^-)_4$ nicht möglich.

Struktur der gelösten Komplexe

Die Strukturen der gelösten Verbindungen lassen sich direkt den NMR-Spektren entnehmen (Tab. 2). Bei allen untersuchten Verbindungen liegen *cis*-oktaedrische $[\text{SiXYbipy}_2]^{2+}$ -Kationen (Abb.) und Iodid-Anionen vor. Das Spektrum von $[\text{SiCl}_2$ -

⁸⁾ D. Kummer und T. Seshadri, unveröffentlicht.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Bis(2,2'-bipyridin)-Komplexe $\text{SiXYI}_2 \cdot 2 \text{ bipy } 1-13$ (A - D = Pyridinringe, s. Abb.)

X	Y	$\tau^a)$					Solvens
		6-H (B)	6-H (D)	6-H (A)	6-H (C)	SiCH ₃ /SiH ^{b)}	
1	Cl	-0.24	-0.24	2.39	2.39	-	CH ₃ OH
2	Cl	0.29	-0.20	2.41	2.55	8.93(1)	CH ₃ OH/CH ₃ NO ₂
3	Cl	0.51	-0.20	^{f)}	2.54	3.80(1)	CH ₃ OH/CH ₃ NO ₂
4	H	0.58	0.58	2.40	2.40	4.35(1)	CH ₃ NO ₂
5	H	0.47	0.63	2.47	2.80	9.28(2), 4.16 ^{e)}	CH ₃ NO ₂
6	CH ₃	0.43	0.43	2.63	2.63	9.25(1)	CH ₃ NO ₂
7	I	-0.23	-0.23	2.18	2.18	-	[D ₇]DMF
8 ^{d)}	I	0.06	-0.12	2.19	2.22	8.80(1)	[D ₇]DMF
9 ^{d)}	I	^{f)}	0.22	1.77	2.36	4.28(1)	[D ₇]DMF
10	C ₆ H ₅	0.18	^{f)}	^{f)}	^{f)}	8.87(1)	CH ₃ NO ₂
11	C ₆ H ₅	^{e)}	^{e)}	^{e)}	^{e)}	^{e)}	CH ₃ OH/CH ₃ NO ₂ (5:1)
12	OCH ₃	0.51	0.44	2.48	2.87	9.38(1)	CD ₃ OD/CH ₃ NO ₂ (10:1)
13	H	0.52	0.38	^{f)}	2.43	4.67(1)	

^{a)} TMS innerer Standard. Die Werte sind geringfügig von der Konzentration abhängig (vgl. Lit. ⁴⁾). Die Multiplizitäten der bipy-Signale und die Kopplungskonstanten entsprechen den früher gegebenen Daten ⁴⁾.

^{b)} Multiplizität in Klammern. Die SiH-Resonanzen sind verbreitert und weisen auf eine Fernkopplung mit bipy-Protonen hin. Das SiH-Multiplett von **5** ist unaufgelöst im Gegensatz zu dem scharfen SiMe-Dublett derselben Verbindung. ²⁹SiH- und ¹³CH-Kopplungskonstanten wegen Überlappung mit anderen Signalen und zu geringer Löslichkeiten nicht bestimmt.

^{c)} $J(\text{H/SiCH}_3)$ 1.8 Hz (vgl. ^{b)}).

^{d)} Im Komplex **1** wahrscheinlich ersetzt durch DMF.

^{e)} Nicht unzersetzt löslich.

^{f)} Wegen Überlappung mit anderen Signalen keine einfache Zuordnung möglich.

bipy₂]₂ (1) stimmt mit den Spektren der früher beschriebenen Komplexe [SiCl₂bipy₂]₂X₂ (X = I, Br, Cl)⁴⁾ überein. Für die übrigen Verbindungen mit X = Y (Symmetrie C₂) entsprechen die NMR-Spektren bis auf die Absolutwerte der chemischen Verschiebungen dem früher besprochenen typischen Aufspaltungsschema *cis*-oktaedrischer Bis-bipy-Komplexe²⁾. Es treten acht Signale auf. Bei tiefstem Feld liegt die Hälfte der 6-Protonen [6-H (B), 6-H (D)], während die andere Hälfte [6-H (A), 6-H (C)] durch die charakteristische Hochfeldverschiebung *cis*-oktaedrischer bipy-Komplexe bei höchstem Feld erscheint. Für Verbindungen mit X ≠ Y (Symmetrie C₁) werden die NMR-Spektren komplizierter, da die Äquivalenz der beiden bipy-Liganden und ihrer sich entsprechenden Protonen entfällt. Es wird unter Beibehaltung des typischen Aufspaltungsbildes der Bis-bipy-Komplexe eine Verdoppelung der acht Protonensignale der bipy-Liganden erwartet und auch gefunden. Durch die Vielzahl der Signale treten im mittleren Signalbereich starke Überlappungen auf. Die in den äußeren Bereichen bei Hochfeld und Tiefeld auftretenden Signale der Protonen 6-H (A), 6-H (C) und 6-H (B), 6-H (D) sind dagegen teilweise überlappungsfrei und ermöglichen dann Zuordnungen. Es hat sich gezeigt, daß von den beiden Verschiebungswerten eines Komplexes [SiXYbipy₂]²⁺ für die Protonen 6-H(B) und 6-H(D) einer dem Wert der 6-Protonen von [SiX₂bipy₂]²⁺, der andere dem der 6-Protonen von [SiY₂bipy₂]²⁺ nahekommt. Die entsprechenden Signale wurden daher den X bzw. Y am nächsten stehenden Protonen (*cis*) zugeordnet.

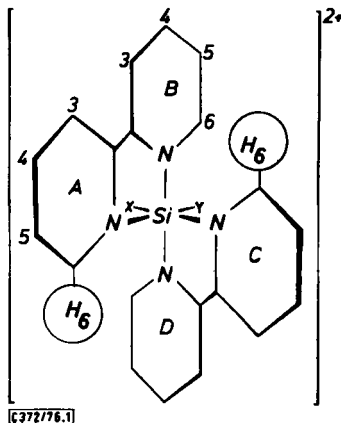


Abb.: Molekülgeometrie der [SiXYbipy₂]²⁺-Kationen

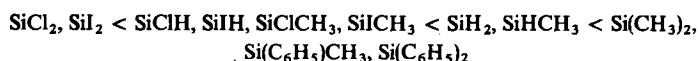
In [SiHCH₃bipy₂]₂ (5) ist *J*(HSiCH) mit 1.8 Hz gegenüber vierbindigen Silanen [CH₃SiHI₂ 3.0 Hz, CH₃SiH[N(C₂H₅)₂]₂ 2.5 Hz] beträchtlich verkleinert in Übereinstimmung mit der Erwartung für den Übergang zu höherer Koordination. Eine ähnliche Änderung wurde für *J*(HH) in MeSiH₂I·2 py gefunden⁹⁾. Besondere Verhältnisse liegen bei [Si(C₆H₅)CH₃bipy₂]₂ (10) vor. Das NMR-Spektrum weist lediglich ein 6-H-Signal statt zwei bei tiefem Feld auf (Nachweis durch Integration). Eine Betrachtung des Molekülmodells zeigt, daß die gewöhnlich ebenfalls bei tiefem Feld liegende Resonanz des zweiten (zur Si-Phenylgruppe *cis*-ständigen) 6-H(D) unter dem Einfluß des benach-

⁹⁾ H. J. Campbell und E. A. V. Ebsworth, J. Chem. Soc. A 1967, 705.

barten Si-Phenylrings eine Hochfeldverschiebung erfahren sollte (Lage im abschirmenden Bereich des aromatischen Ringstroms). Diese Verschiebung liegt vor und bestätigt zusätzlich die *cis*-oktaedrische Struktur.

Eigenschaften

Die Beständigkeit der neuen Komplexe gegenüber Wasser und Methanol ist sehr unterschiedlich. Die bei den früher beschriebenen Bis-bipy-Komplexen des Silicium aufgefundene hohe Solvolysestabilität ist daher keine allgemeine Eigenschaft dieser Komplexklasse. Sie hängt von den beiden Substituenten am Silicium ab. Qualitative Untersuchungen der Solvolysegeschwindigkeit in Wasser und Methanol im Hinblick auf den Abbau der Koordination unter Bildung von Silanen und Bipyridiniumsalzen haben ergeben, daß folgende Abhängigkeit von den Substituenten besteht:



In Methanol erfordert die Abbaureaktion (25°C) bei $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]^{2+}$ mehrere Monate, bei $[\text{SiClHbipy}_2]^{2+}$ Tage, bei den aus $[\text{SiXYbipy}_2]^{2+}$ (X, Y = I, H; Cl, CH₃; I, CH₃) gebildeten Methoxoderivaten $[\text{Si}(\text{OCH}_3)\text{Ybipy}_2]^{2+}$ (s. u.) Stunden, während die übrigen Verbindungen momentan reagieren.

$\text{SiI}_4 \cdot 2 \text{bipy}$ (7), $\text{CH}_3\text{SiI}_3 \cdot 2 \text{bipy}$ (8) und $\text{HSiI}_3 \cdot 2 \text{bipy}$ (9) lassen sich nicht ohne Reaktion einer SiI-Gruppe (bzw. von zwei SiI-Gruppen im SiI_4) in Methanol lösen. In Dimethylformamid (DMF) sind sie dagegen gut und unzersetzt löslich. Es liegen darin ebenfalls *cis*-oktaedrische Komplexe vor. Bei diesen Verbindungen sind in Lösung neben den normalen Kationen auch hexakoordinierte Spezies denkbar, in denen eine oder beide SiI-Bindungen des Komplexkations ionisiert und durch koordiniertes DMF zu $[\text{Si}(\text{DMF})_2\text{bipy}_2]^{4+}$, $[\text{CH}_3\text{Si}(\text{DMF})\text{bipy}_2]^{3+}$ und $[\text{HSi}(\text{DMF})\text{bipy}_2]^{3+}$ ersetzt sind. Derartige Komplexe stehen mit den NMR-Spektren ebenfalls in Übereinstimmung. Eine eindeutige Unterscheidung der beiden Möglichkeiten ist nicht möglich. Die τ -Werte der bipy-Protonen von $\text{SiI}_4 \cdot 2 \text{bipy}$ sind denen des $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]^{2+}$ -Kations ähnlich. Da bei den Verbindungen $[\text{SiX}_2\text{bipy}_2]^{2+}$ (X = F, Cl, Br) die Tieffeldverschiebungen der Signale der Protonen 6-H(B) und 6-H(D) in der Reihe F < Cl < Br zunehmen^{4,8)}, wäre für $[\text{SiI}_2\text{bipy}_2]^{2+}$ eine größere Tieffeldverschiebung der 6-Protonen zu erwarten als bei $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]^{2+}$. Das NMR-Spektrum spricht damit mehr für $[\text{Si}(\text{DMF})_2\text{bipy}_2]^{4+}$ (oder den pentakoordinierten Komplex $[\text{Si}(\text{DMF})\text{bipy}_2]^{4+}$, trigonal-bipyramidal mit equatorialem DMF). Noch stärkere Hinweise für das Vorliegen einer Ionisierung der SiI-Bindungen geben die NMR-Spektren der beiden anderen Komplexe 8 und 9. Bei beiden sind die Signale der 6-H(D)-Protonen im Gegensatz zur Erwartung für $[\text{SiCH}_3$ (oder H) $\text{bipy}_2]^{2+}$ nicht zu tieferem Feld (gegenüber den entsprechenden SiCl-Komplexen 2 und 3), sondern beträchtlich zu höherem Feld verschoben (Tab. 2). Sie liegen in Bereichen, die $\text{Si}(\text{OCH}_3)$ -Komplexen entsprechen^{2,8)}. Darüber hinaus weist der in DMF gelöste Komplex $\text{CH}_3\text{SiI}_3 \cdot 2 \text{bipy}$ (8) eine beträchtliche Stabilität gegenüber Methanol auf. Die Reaktion zu $[\text{Si}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3\text{bipy}_2]^{2+}$ nach Zugabe von Methanol (1/1, v/v) erfordert über eine Stunde. Wenn die Verbindung direkt in Methanol gelöst wird, erfolgt sofortige Bildung des Methoxoderivats. Die langsame Reaktion wird verständlich, wenn in der DMF-Lösung nicht $[\text{SiI}\text{CH}_3\text{bipy}_2]^{2+}$, sondern $[\text{Si}(\text{DMF})\text{CH}_3\text{bipy}_2]^{3+}$ -Kationen vor-

liegen. In diesem Fall muß CH_3OH zunächst das koordinierte DMF verdrängen. $\text{HSiI}_3 \cdot 2 \text{ bipy}$ (9) scheint sich ähnlich zu verhalten. Zur genauen Klärung dieser Fragen sind weitere Untersuchungen im Gange.

Neben der Abbaureaktion können Komplekationen mit Si-Halogengruppen Substitutionsreaktionen unter Erhaltung des Komplexes eingehen. Mit Methanol werden Si-Halogengruppen in Methoxy-, mit H_2O in Hydroxoderivate übergeführt⁸⁾. Diese Reaktionen verlaufen mit SiI-Gruppen stets momentan, mit SiCl-Gruppen langsamer (Minuten bis Monate). SiI-haltige Komplexe lassen sich daher im Gegensatz zu SiCl-haltigen Verbindungen nicht unverändert (oberhalb -50°C) in diesen Medien lösen. In den Lösungen liegen sofort die entsprechend substituierten Komplexe vor. SiCl-Gruppen reagieren dagegen so langsam unter Substitution, daß Untersuchungen der Lösungen der unveränderten Verbindungen möglich sind. Der SiCl_2 -Komplex beginnt erst nach Wochen merkbar zu reagieren. $[\text{SiClHbipy}_2]^{2+}$ benötigt in Methanol mehrere Tage zur vollständigen Umsetzung in $[\text{Si}(\text{OCH}_3)\text{Hbipy}_2]^{2+}$. Nur $[\text{SiClCH}_3\text{bipy}_2]^{2+}$ reagiert bei 20°C innerhalb einer Stunde zu $[\text{Si}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3\text{bipy}_2]^{2+}$, bei 0°C ist es dagegen über Stunden in Methanol unverändert haltbar.

Alle beschriebenen Verbindungen sind farbig (gelb bis dunkelbraun) (Tab. 3). Die Farbe ist wahrscheinlich in der Hauptsache durch charge transfer-Übergänge zwischen den Iodid-Anionen und den Kationen bedingt. Darauf deutet hin, daß $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]\text{Cl}_2$ farblos ist⁴⁾, während $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]\text{I}_2$ rotbraun ist, und daß Farbänderungen der Verbindungen in Abhängigkeit vom Lösungsmittelgehalt (s. exp. Teil) auftreten. Bei Komplexen mit X, Y = H, Alkyl, Aryl kann zusätzlich Farbigkeit durch intrakationische charge transfer-Übergänge zwischen den Substituenten und bipy auftreten. Untersuchungen darüber liegen noch nicht vor. Beispiele solcher Wechselwirkungen sind von bipy-Komplexen anderer Elemente (Be¹⁰⁾, B¹¹⁾) bekannt.

Diskussion

Die teilweise erstaunliche Stabilität der beschriebenen Komplexe gegenüber einem solvolytischen Abbau der Komplexkoordination kann durch sterische und elektronische Faktoren bedingt sein. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß sterische Faktoren keine oder eine nur sehr untergeordnete Rolle spielen können. So gehören die sterisch gut abgeschirmten Komplexe $[\text{SiPh}_2\text{bipy}_2]\text{I}_2$ oder $[\text{SiPhCH}_3\text{bipy}_2]\text{I}_2$ zu den in dieser Hinsicht wenig beständigen, die schlecht abgeschirmten Komplexe $[\text{SiXHbipy}_2]\text{I}_2$ (X = Cl, OMe (aus SiIH)) zu den relativ beständigen und das früher beschriebene $[\text{SiF}_2\text{bipy}_2]\text{Cl}_2$ ⁴⁾ zu den sehr beständigen Komplexen.

Die Ergebnisse legen nahe, daß ein Zusammenhang zwischen der Solvolysebeständigkeit und der Acceptorstärke der Silane besteht. Die angegebene Reihenfolge fallender Solvolysebeständigkeit der Komplexe in Abhängigkeit von den Substituenten des Siliciums läßt sich mit einer entsprechend abfallenden Acceptorstärke der zugrundeliegenden Silane deuten. Diese Beziehung ist für die Vorhersage des Solvolyseverhaltens der Komplexe von Bedeutung. Da jedoch die relative Acceptorstärke vieler Silane gegenüber bipy und anderen Basen noch nicht genau bestimmt werden konnte, ist eine detaillierte Über-

¹⁰⁾ G. E. Coates und S. I. E. Green, J. Chem. Soc. 1962, 3340.

¹¹⁾ L. Banford und G. E. Coates, J. Chem. Soc. 1964, 3564.

prüfung dieser Beziehung erst nach Vorliegen geeigneter Bestimmungsmethoden der Acceptorstärke von Silanen möglich. So ist z. B. in der Reihe der Tetrahalogensilanen nicht bekannt, ob die Acceptorstärke gegenüber bipy⁴⁾ und py¹²⁾ von den Fluorsilanen zu den Chlorsilanen ansteigt oder abfällt. Ebensovienig sind sichere Einordnungen von Silanen bekannt, die sich bei sonst gleichen Substituenten durch Wasserstoff, Alkyl- oder Arylgruppen unterscheiden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt, die Lösungsmittel nach bekannten Methoden getrocknet.

IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrophotometer 457, Nujolverreibungen, CsI-Fenster. – ¹H-NMR-Spektren: Varian A 56/60 (60 MHz), Bruker HFX 90 (90 MHz). – Elementaranalysen: Mikroanalytische Laboratorien Dr. Pascher, Bonn, und A. Bernhardt, Elbach.

Ausgangsverbindungen: 2,2'-Bipyridin wurde von Merck bezogen (p. a.). SiI₄ wurde nach der Literaturvorschrift¹³⁾ dargestellt. Die Diiodsilane wurden mit Ausnahme von H₂SiI₂ aus den entsprechenden Dichlorsilanen durch Umsetzung mit Diethylamin (Etherlösungen) zu den Bis(diethylamino)silanen und anschließende Überführung der SiN- in SiI-Gruppen mit HI (in Pentanlösung) gewonnen¹⁴⁾. Ph₂SiCl₂ wurde mit Ethylamin umgesetzt, da die vollständige Substitution beider SiCl-Gruppen mit Diethylamin Schwierigkeiten bereitet. Bei der Destillation von MeSiClI₂ wurden als Nebenprodukte MeSiClI und MeSiI₃ (10%) abgetrennt. Das auf diesem Wege erhaltene MeSiI₃ wurde für die Darstellung des entsprechenden Komplexes eingesetzt. Für HSiClI₂ war eine destillative Aufarbeitung nicht möglich, da bei der Destillation Zersetzung eintrat. Aus diesem Grunde wurde die Reaktionslösung der Umsetzung von HSiCl(NEt₂)₂ mit der berechneten Menge HI (4 mol) nach Abfiltrieren des ausgefallenen NH₄Et₂HI bei 25°C weitgehend von Pentan befreit und in dieser Form zur Reaktion mit bipy eingesetzt (s. u.). HSiI₃ ließ sich mit 20% Ausbeute aus einem Ansatz für HSiClI₂, der mit überschüssigem HI durchgeführt worden war, bei der Destillation abtrennen. H₂SiI₂ wurde durch Reaktion von Ph₂SiH₂ mit HI erhalten¹⁵⁾.

Physikalische Daten der für die nachfolgenden Reaktionen eingesetzten Verbindungen: Sdp. und NMR-Parameter (CCl₄-Lösungen, TMS als innerer Standard): Cl₂SiI₂ 100–102°C/90 Torr, CH₃SiClI₂ 95–97°C/60 Torr, τ = 8,15, CH₃SiI₃ 97–100°C/10 Torr, τ = 7,65, HSiI₃ 38–40°C/0,01 Torr, τ = 5,58 (reine Substanz), CH₃SiHI₂ 157–159°C/760 Torr, τ = 8,28 (Dublett), 5,02 (Quartett, SiH), (CH₃)₂SiI₂ 169–170°C/760 Torr, τ = 8,45, CH₃PhSiI₂ 72–74°C/0,01 Torr, τ = 8,25 (SiCH₃), Ph₂SiI₂ farblose Kristalle, Schmp. 70°C, τ = 2,67 (m, p), 2,35 (o) (Maxima der SiPh-Resonanz), H₂SiI₂ 148–149°C/760 Torr, τ = 5,92 (reine Substanz).

Darstellung der Komplexe 1–13: Das entsprechende Silan und bipy wurden im Molverhältnis 1 : 2 (bipy stets mit etwa 10% Überschuß) in einer Apparatur umgesetzt, die aus zwei seitlich über einen Arm miteinander verbundenen Ampullen bestand. Der Verbindungsarm war zunächst

¹²⁾ U. Wannagat, F. Vielberg, H. Voß, K. Hensen und W. Sarholz, *Monatsh. Chem.* **100**, 1127 (1969); G. Vandrish und M. Onyszchuk, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3327; B. J. Aylett, I. A. Ellis und C. J. Porritt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1953.

¹³⁾ G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, S. 611, Enke Verlag, Stuttgart 1960.

¹⁴⁾ U. Wannagat, K. Hensen und F. Vielberg, *Monatsh. Chem.* **99**, 431 (1968).

¹⁵⁾ G. Fritz und D. Kummer, *Chem. Ber.* **94**, 1143 (1961).

durch ein Zerschlagventil gesperrt. In die eine Ampulle wurde das Silan eingebracht, in die andere bipy, das durch Vakuumsublimation getrocknet war. Auf beide Substanzen (Mengen zwischen 1 und 15 g) wurden etwa je 50 ml CHCl_3 kondensiert. Nach dem Lösen wurde das Zerschlagventil, hinter dem sich zur Seite der bipy-Ampulle eine G3-Fritte zum Zurückhalten der Glassplitter und für das spätere Filtrieren befand, geöffnet und die Silanlösung unter starkem Rühren (Magnetrührer) langsam zur bipy-Lösung gegeben. Die Komplexverbindung fiel meist in Form eines dunkelroten Öls aus. Nur SiI_4 und SiCl_2I_2 ergaben feinpulvrige Niederschläge. Nach mehrstündigem Aufbewahren bei 25°C wurde die Lösung über die Fritte in die Silanampulle filtriert bzw. dekantiert und der Niederschlag durch mehrmaliges Rückkondensieren des CHCl_3 in die Reaktionsampulle und erneutes Abfiltrieren ausgewaschen. Schließlich wurde die Lösungsmittelampulle nach Einfrieren des CHCl_3 abgeschmolzen und das Reaktionsprodukt durch Absaugen (Ölpumpenvakuum) bei Temperaturen zwischen 25 und 90°C getrocknet. Dabei gingen die zähflüssigen Öle in spröde Massen über, die sich gut pulverisieren ließen. Die Ausbeuten (isoliert) lagen zwischen 70 und 90%. Als quantitatives Beispiel sei die Darstellung von $\text{SiI}_4 \cdot 2$ bipy (7) angegeben. Dazu wurden 14,5 g SiI_4 (27 mmol) und 9,8 g bipy (63 mmol) in 160 ml CHCl_3 umgesetzt. Der Komplex fiel als roter, feinpulvriger Niederschlag aus. Nach der oben beschriebenen Aufarbeitung wurde die Verbindung bei 25°C und saugender Ölpumpe 2 h getrocknet, wobei sie 1 mol CHCl_3 zurückhielt (rotbraunes Pulver). Bei zweitägigem Trocknen mit saugender Ölpumpe bei 50°C wurde ein chloroformfreies Präparat erhalten. Dunkelbraunes Pulver, 21,5 g (93%).

Chloroform wird von den Verbindungen hartnäckig festgehalten und ist in einigen Fällen auch bei 90°C auf diesem Wege nicht völlig zu entfernen. Eine Erhöhung der Trockentemperatur ist wegen beginnender Zersetzung der Verbindungen nicht möglich. Neben der Elementaranalyse wurde CHCl_3 NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Interessant sind die Farbänderungen, die bei einigen Verbindungen beim Entfernen des Chloroforms auftreten. So ist $\text{SiI}_4 \cdot 2$ bipy $\cdot \text{CHCl}_3$ rot, $\text{SiI}_4 \cdot 2$ bipy dunkelbraun. Diese Effekte, die noch nicht näher untersucht wurden, sind vermutlich auf Wechselwirkungen des CHCl_3 mit den Anionen zurückzuführen. Sie nehmen damit Einfluß auf die Kation-Anionwechselwirkungen (Charge transfer) der Komplexverbindungen.

Die gegen Methanol nicht oder wenig empfindlichen Verbindungen (alle SiCl -haltigen Komplexe) können in Methanol unter Zusatz von Nitromethan gelöst, durch Zusatz von Ether gefällt und damit zusätzlich gereinigt werden. So sind z. B. Bipyridiniumhalogenide löslicher und bleiben bei Zugabe einer Ethermenge, die zur weitgehenden Fällung der Komplexverbindungen ausreicht, in Lösung. Die so erhaltenen Verbindungen sind nach dem Trocknen lösungsmittelfrei. Die Methode eignet sich selbst noch für $[\text{SiClCH}_3\text{bipy}_2]_2\text{I}_2$ (2), das sich relativ schnell mit Methanol zu $[\text{Si}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3\text{bipy}_2]_2\text{I}_2$ umsetzt. Die aus der direkten Umsetzung erhaltene Verbindung löst sich in einer größeren Menge Methanol zunächst ganz auf. Nach einigen min fällt 2 aus. In der Zwischenzeit gebildetes $[\text{Si}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3\text{bipy}_2]_2\text{I}_2$ bleibt in Lösung und kann durch Zugabe von Ether gefällt werden (s. u.). Die Elementaranalysen der neuen Verbindungen sind in Tab. 3 angegeben.

Bis(2,2'-bipyridin)methoxo(methyl)silicium(IV)-diiodid: $[\text{SiClCH}_3\text{bipy}_2]_2\text{I}_2$ (2) wurde in Methanol gelöst (evtl. muß zum Schluß zur vollständigen Lösung etwas Nitromethan zugesetzt werden) und die Lösung nach 15 min langsam mit Ether versetzt. Dabei fällt feinpulvriges gelbes $[\text{Si}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3\text{bipy}_2]_2\text{I}_2$ aus. Evtl. in der Lösung vorhandenes oder gebildetes Bipyridiniumiodid wird wegen seiner sehr viel größeren Löslichkeit erst in den letzten Anteilen gefällt. Diese werden daher getrennt aufgefangen (Nachweis über die UV-Spektren²⁾). Die Verbindung wurde abfiltriert, dreimal mit Ether gewaschen und bei 40°C mit saugender Ölpumpe getrocknet. Ausb. bis zu 80%. Analytische Daten Tab. 1–3.

Bis(2,2'-bipyridin)hydridomethoxosilicium(IV)-diiodid: Darstellung aus $[\text{SiHbipy}_2]_2\text{I}_2$ (9) wie vorstehend. Die getrocknete Verbindung ist orange. Analytische Daten Tab. 1–3.

Tab. 3. Elementaranalysen

1	Name	Farbe	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			
				C	H	N	Cl
1	Bis(2,2'-bipyridin)dichloro- silicium(IV)-diiodid	rotbraun	$[C_{20}H_{16}Cl_2N_4Si]_2$ (665.2)	Ber. Gef.	8.42 8.45	38.16 38.74	8.42 8.45
2	Bis(2,2'-bipyridin)chloro(methyl)- silicium(IV)-diiodid ^{a)}	orangerot	$[C_{21}H_{19}ClN_4Si]_2$ (644.7)	Ber. Gef.	2.97 3.05	8.69 8.64	39.36 39.50 5.49
3	Bis(2,2'-bipyridin)chlorohydro- silicium(IV)-diiodid ^{a)}	braunrot	$[C_{20}H_{17}ClN_4Si]_2$ (630.7)	Ber. Gef.	8.88 8.85	40.24 40.70	5.62 5.33
4	Bis(2,2'-bipyridin)dihydro- silicium(IV)-diiodid	orange	$[C_{20}H_{18}N_4Si]_2$ (675.9)	Ber. Gef.	36.73 36.38	2.78 2.86	8.29 8.25 37.55 38.23
5	Bis(2,2'-bipyridin)hydro(methyl)- silicium(IV)-diiodid	orange	$[C_{21}H_{20}N_4Si]_2$ (610.3)	Ber. Gef.	41.32 41.37	3.30 3.42	9.18 9.05 42.44
6	Bis(2,2'-bipyridin)dimethyl- silicium(IV)-diiodid	orangegelb	$[C_{22}H_{22}N_4Si]_2$ (624.3)	Ber. Gef.	8.97 8.75	40.65 40.13	Si 4.50 Si 4.33
7	Siliciumtetraiodid-2,2'-Bipyridin (1/2)	rotbraun	$C_{20}H_{16}I_4N_4Si \cdot CHCl_3$ (967.5)	Ber. Gef.	5.79 5.84	52.47 52.84	
		braun	$C_{20}H_{16}I_4N_4Si$ (848.1)	Ber. Gef.	6.61 6.48	59.85 59.25	
8	Triiod(methyl)silan-2,2'-Bipyridin (1/2)	braungelb	$C_{21}H_{19}I_3N_4Si \cdot 2/3 CHCl_3$ (815.8)	Ber. Gef.	31.90 31.99	2.43 2.47	6.87 6.91 46.67 46.72
9	Triiodsilan-2,2'-Bipyridin (1/2)	gelbrot	$C_{20}H_{17}I_3N_4Si \cdot 1/3 CHCl_3$ (762.0)	Ber. Gef.	7.35 7.70	49.96 49.74	
10	Bis(2,2'-bipyridin)methylphenyl- silicium(IV)-diiodid	rot	$[C_{27}H_{24}N_4Si]_2 \cdot CHCl_3$ (805.8)	Ber. Gef.	41.69 41.73	3.12 3.20	6.95 6.95 31.49 31.41
11	Bis(2,2'-bipyridin)diphenyl- silicium(IV)-diiodid	hellrot	$[C_{32}H_{26}N_4Si]_2 \cdot 1/2 CHCl_3$ (808.1)	Ber. Gef.	48.30 47.96	3.31 3.43	6.93 6.81 31.41 31.20
12	Bis(2,2'-bipyridin)methoxo(methyl)- silicium(IV)-diiodid ^{a)}	gelb	$[C_{24}H_{22}N_4OSi]_2$ (640.3)	Ber. Gef.	8.75 8.60	39.64 39.69	
13	Bis(2,2'-bipyridin)hydro(methoxo)- silicium(IV)-diiodid ^{a)}	orange	$[C_{25}H_{20}N_4OSi]_2$ (626.3)	Ber. Gef.	8.95 8.52	40.52 40.64	

a) Aus Methanol gefällt.

Solvolysegeschwindigkeit: Die stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Protonen von Ausgangskomplexen, Methoxoderivaten und Bipyridiniumsalzen im NMR-Spektrum gestatten eine einfache Beobachtung des zeitlichen Verlaufs dieser Reaktionen. Qualitative Abschätzungen lassen auch die zeitlichen Änderungen der IR-Spektren der Komplexe zu, die der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt werden. Die Ausgangskomplexe und die oben genannten Folgeprodukte unterscheiden sich in ihren IR-Spektren charakteristisch.

[372/76]
