

Zur Kenntnis der Umsetzungsprodukte von Silicium-tetrahalogeniden mit aromatischen N-Heterocyclen

Von

E. Schnell und G. Wersin

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 22. August 1961)

Isochinolin reagiert mit Siliciumtetrahalogeniden unter Bildung von $\text{SiX}_4(\text{Isochinolin})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) und $\text{SiJ}_4(\text{Isochinolin})_4$.

Darstellung und Eigenschaften dieser und analog gebauter Verbindungen werden beschrieben und zur Identifizierung Röntgen-Pulverdiagramme mitgeteilt. Die chemischen Eigenschaften, sowie die elektrische Leitfähigkeit der als Modellsubstanz herangezogenen Verbindung $\text{SiCl}_4(\text{Pyridin})_2$ in Acetonitril deuten auf eine salzartige Struktur, bei der das Silicium die Koordinationszahl 4 betätigt.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, tertiäre Amine, vor allem aromatische N-Heterocyclen, an Siliciumhalogenide anzulagern¹⁻⁵, und eine Anzahl von Verbindungen ist bereits beschrieben worden.

Wannagat und *Schwarz*⁶ konnten die Existenz einiger dieser Verbindungen bestätigen und auch eine Anzahl neuer Verbindungen aromatischer N-Heterocyclen mit Siliciumtetrahalogeniden herstellen. Sie konnten aber auch nachweisen, daß einige der früher beschriebenen Verbindungen lediglich Gemische von Hydrolysenprodukten der Siliciumhalogenide mit dem entsprechenden Salz des tertiären Amins darstellen,

¹ *A. Harden*, *J. Chem. Soc. [London]* **51**, 47 (1887).

² *A. Comey* und *F. W. Smith*, *Amer. Chem. J.* **10**, 294 (1888).

³ *A. Comey* und *J. Jackson*, *Amer. Chem. J.* **10**, 168 (1888).

⁴ *J. Reynolds*, *J. Chem. Soc. [London]* **95**, 513 (1911).

⁵ *W. R. Trost*, *Can. J. Chem.* **30**, 835 (1952).

⁶ *U. Wannagat* und *R. Schwarz*, *Z. anorg. allg. Chem.* **277**, 73 (1954).

was auf die außerordentliche Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Ausgangsprodukte und ihrer Mischungen zurückzuführen ist (vgl. auch *Wannagat* und *Vielberg*⁷).

Während in Additionsprodukten von aromatischen N-Heterocyclen mit Siliciumtetrafluorid für das Silicium die Koordinationszahl 6 angenommen wurde⁸, ist für die analogen Additionsprodukte der übrigen Siliciumtetrahalogenide dieser Beweis noch nicht erbracht worden. Vom sterischen Standpunkt sollte ein Neutralkomplex, wie $\text{SiCl}_4(\text{Pyridin})_2$, noch unbeständiger als das SiCl_6^{--} -Ion sein⁶. Zudem besitzen die Verbindungen des Siliciumtetraiodides mit aromatischen N-Heterocyclen, wie z. B. Pyridin, die Zusammensetzung $\text{SiJ}_4(\text{Pyridin})_4$. *Wannagat* und *Schwarz*⁶ nehmen hierfür den Komplex $[\text{Si}(\text{Pyridin})_4] \text{J}_4$ als wahrscheinlich an.

Ausdehnung der Reaktionen von Siliciumtetrachlorid, -bromid und -jodid auf weitere N-Heterocyclen sollte über die sterischen Verhältnisse in den entstehenden Verbindungen Auskunft geben, eventuelle Abhängigkeit der Verbindungsbildung von der Basizität des Amins feststellen und zur Klärung der Konstitutionsfragen beitragen.

Zunächst wurde festgestellt, daß, im Gegensatz zu Chinolin⁶, Isochinolin unter absolut wasserfreien Bedingungen mit Siliciumtetrachlorid und -bromid reagiert, und zwar unter Bildung einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{SiX}_4(\text{Isochinolin})_2$. Diese Tatsache ließ vermuten, daß der geringere Raumbedarf der Isochinolinmolekel am Silicium wesentlich für die Verbindungsbildung ist. Diese Ansicht wird bestätigt durch die Herstellung und Beschreibung der Verbindungen $\text{SiCl}_4(\beta\text{-Picolin})_2$ und $\text{SiCl}_4(\alpha, \alpha'\text{-Dipyridyl})$, sowie die Unmöglichkeit, unter gleichen Versuchsbedingungen eine Verbindungsbildung von Siliciumtetrachlorid mit α -Picolin, Chinolin (vgl. auch⁶), Chinaldin, sowie mit Dimethylanilin⁹, Tetra-N-methyläthylendiamin, Trimethyl- und Triäthylamin zu erreichen.

Die Basizität der tertiären Amine scheint eine geringere Rolle zu spielen als der räumliche Bau, so reagiert z. B. Siliciumtetrachlorid nicht mit α -Picolin ($pK_s = 6,20$ bei $25^\circ 10$), obzwar dieses auf Grund der Donorwirkung der Methylgruppe eine größere Basizität als Pyridin ($pK_s = 5,18$ bei $25^\circ 11$) und β -Picolin ($pK_s = 5,52$ bei $25^\circ 11$) aufweist.

Im Falle der Verbindungen von aromatischen N-Heterocyclen mit Siliciumtetraiodid, die die allgemeine Zusammensetzung SiJ_4B_4 haben (B = arom. N-Heterocyclus), läßt sich der Einbau von sperrigen Li-

⁷ U. Wannagat und F. Vielberg, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 310 (1957).

⁸ V. Gutmann, P. Heilmayer und K. Utvary, Mh. Chem. **92**, 322 (1961).

⁹ T. S. Piper und E. G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4318 (1954).

¹⁰ R. J. Bruhlman und F. H. Verhoek, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1401 (1948).

¹¹ R. K. Murrmann und F. Basolo, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3485 (1955).

ganden am ehesten durch vollkommene Dissoziation des SiJ_4 erklären, wie auch die Bindungsenergie $\text{Si}-\text{J}$ die schwächste der $\text{Si}-\text{Halogen}$ -Bindungsenergien ist⁶.

Auf Grund der chemischen Eigenschaften schien es wahrscheinlich, daß es sich um Verbindungen mit salzartigem Charakter handeln müsse, worin das Silicium die Koordinationszahl 4 betätigt, also z. B. Verbindungen der Formel $[\text{SiCl}_2(\text{Pyridin})_2]\text{Cl}_2$ oder $[\text{Si}(\text{Pyridin})_4]\text{J}_4$.

Auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen wählten *Emeléus* und *Miller*¹² eine analoge Formulierung für die Verbindung $[\text{SiH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ und *Aylett*, *Emeléus* und *Maddock*¹³ für $[\text{SiH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$.

Die von uns beschriebenen Verbindungen sind praktisch unlöslich in Petroläther und Benzol. In wasserfreiem Acetonitril zeigt sich eine geringe Löslichkeit. Aus diesen — wenn auch z. T. sehr verdünnten Lösungen — lassen sich die Verbindungen wieder durch Abdampfen des Lösungsmittels gewinnen und identifizieren.

Durch Spuren von Luftfeuchtigkeit werden sie zersetzt, wobei die Verbindungen aus Siliciumtetrachlorid und -bromid nach $[\text{SiX}_2\text{B}_2]\text{X}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2 \text{BHX} + 2 \text{HX}$ Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure entwickeln und daher Nebel bilden.

Die elektrische Leitfähigkeit der als Modellsubstanz herangezogenen Verbindung $\text{SiCl}_4(\text{Pyridin})_2$, die nach den Angaben von *Wannagat* und *Schwarz*⁶ hergestellt wurde, stützt die Formulierung einer salzartigen Struktur. Ähnliche Verhältnisse herrschen bei den Verbindungen des Siliciumtetraarhodanides mit Pyridin und Chinolin¹⁴.

Experimenteller Teil

Ausgangsprodukte

Siliciumtetrachlorid: Siliciumtetrachlorid (reinst) wurde unter Durchleiten eines durch P_2O_5 getrockneten Stickstoffstromes mit Cu-Spänen 10 Std. lang rückflußgekocht, ohne den Stickstoffstrom zu unterbrechen destilliert und unter sorgfältiger Abhaltung von Luftfeuchtigkeit für die Reaktionen verwendet. Auch eine von *Wannagat* und *Schwarz*⁶ vorgeschlagene Methode, SiCl_4 von gelöstem Chlorwasserstoff zu befreien, wurde mit Erfolg angewandt. Danach wird SiCl_4 durch Rückflußkochen mit Chinolin gereinigt und über eine Kolonne destilliert.

Siliciumtetrabromid: Die Darstellung erfolgte aus Si-Pulver mit 4% Cu-Pulver und Br_2 bei 600°¹⁵. Das Rohprodukt wurde nach 2stdg. Rückflußkochen über Cu-Spänen destilliert und sofort verwendet.

¹² H. J. *Emeléus* und N. *Miller*, J. Chem. Soc. [London] **1939**, 819.

¹³ B. J. *Aylett*, H. J. *Emeléus* und A. G. *Maddock*, J. Nucl. Inorg. Chem. **1**, 187 (1955).

¹⁴ E. *Schnell* und G. *Wersin*, Mh. Chem. **92**, 647 (1961).

¹⁵ G. *Brauer*, „Handbuch präp. anorg. Chemie“, Stuttgart 1960, S. 609.

Siliciumtetrajodid: Darstellung aus Si-Pulver, dem etwas Cu-Pulver beigemischt wurde, bei 650°¹⁶; Reinigung durch Umkristallisation aus Benzol.

Organische Basen: Chinolin, Isochinolin, Chinaldin, Pyridin, α -Picolin, β -Picolin, Triäthylamin, Trimethylamin und Dimethylanilin wurden sorgfältig von gelöstem Wasser befreit. Sie wurden nach einwöchigem Stehen über Ätzkali unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und i. Vak. destilliert. Dieselbe Operation wurde ein weiteres Mal wiederholt und danach sofort die Umsetzung durchgeführt. Isochinolin, das bei Zimmertemp. fest ist, wurde beim Trocknen auf 35° gehalten.

α, α' -Dipyridyl wurde bei 100° i. Vak. getrocknet. Tetra-N-methyläthylendiamin wurde durch Methylierung von Äthylendiamin mit Ameisensäure und Formaldehyd hergestellt¹⁷ und analog dem Chinolin getrocknet.

Acetonitril: Acetonitril „reinst“ wurde mit P₂O₅ versetzt und nach 24stdg. Stehen abdestilliert. Nach Wiederholung dieser Operation wurde es sofort als Lösungsmittel für die Leitfähigkeitsmessungen verwendet.

Die Hydrochloride, -bromide und -jodide der organischen Basen, die zum Vergleich ihrer Röntgen-Pulverdiagramme mit denen der SiX₄-Additionsprodukte hergestellt wurden, wurden aus einer Lösung des Amins in Benzol oder Petroläther durch Einleiten von trockenem Halogenwasserstoff hergestellt. Nach Dekantation und mehrmaligem Auswaschen der Salze mit frischem Lösungsmittel wurde der Rest des Lösungsmittels i. Vak. entfernt.

Durchführung der Reaktionen

Zur benzol. Lösung des Siliciumtetrahalogenides wurde unter Rühren eine benzol. Lösung des Amins gegeben, wobei die Temp. des Kolbens unter 50° gehalten wurde. Nach 1stdg. Rühren wurde der gebildete Niederschlag durch Neigen des Kolbens durch eine mit Schliff verbundene Glasfritte filtriert, mit Benzol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Die letzten Spuren Benzol wurden danach i. Vak. entfernt.

Bei allen Operationen wurde streng auf Feuchtigkeitsausschluß geachtet. Sämtliche Manipulationen, wie Einfüllen der Wägegäschchen, Herstellung der Lösungen in den zum Einfüllen in die Apparatur benötigten Tropftrichter, Entfernen des Niederschlages aus der Fritte, Vorbereitung zur Analyse und Füllen der *Mark*-Röhrchen erfolgten im Manipulator in mit P₂O₅ getrocknetem N₂.

Analysenmethoden

Zur Halogenbestimmung wurde das die Einwaage enthaltende Wägegäschchen unter Wasser geöffnet und nach vollendeter Hydrolyse das Halogen in schwefelsaurer Lösung potentiometrisch mit AgNO₃ titriert.

Die Si-Bestimmung erfolgte nach Hydrolyse als SiO₂.

Da die C-, H- und N-Bestimmungen mikroanalytisch durch Verbrennung außerhalb des Institutes durchgeführt wurden, war eine vollkommene Fernhaltung von Feuchtigkeit nicht immer gewährleistet.

Zur Identifizierung des Amins wurden die Verbindungen mit KOH hydrolysiert und mit Äther ausgeschüttelt. Das im Äther verbliebene Amin wurde aus Alkohol oder Wasser als Pikrat gefällt, mehrmals umkristallisiert und durch Schmp. identifiziert.

¹⁶ R. Schwarz und A. Pflugmacher, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1062 (1942).

¹⁷ C. Weygand, „Organisch-chemische Experimentierkunst“, Leipzig 1948, S. 370.

Röntgen-Pulverdiagramme

Die Substanzen wurden in 0,3 mm *Mark*-Röhrchen eingeschmolzen. Cu-K α -Strahlung, Kamera $r = 57,3$ mm.

Jede der Verbindungen weist ein eigenes Diagramm auf (Abb. 1).

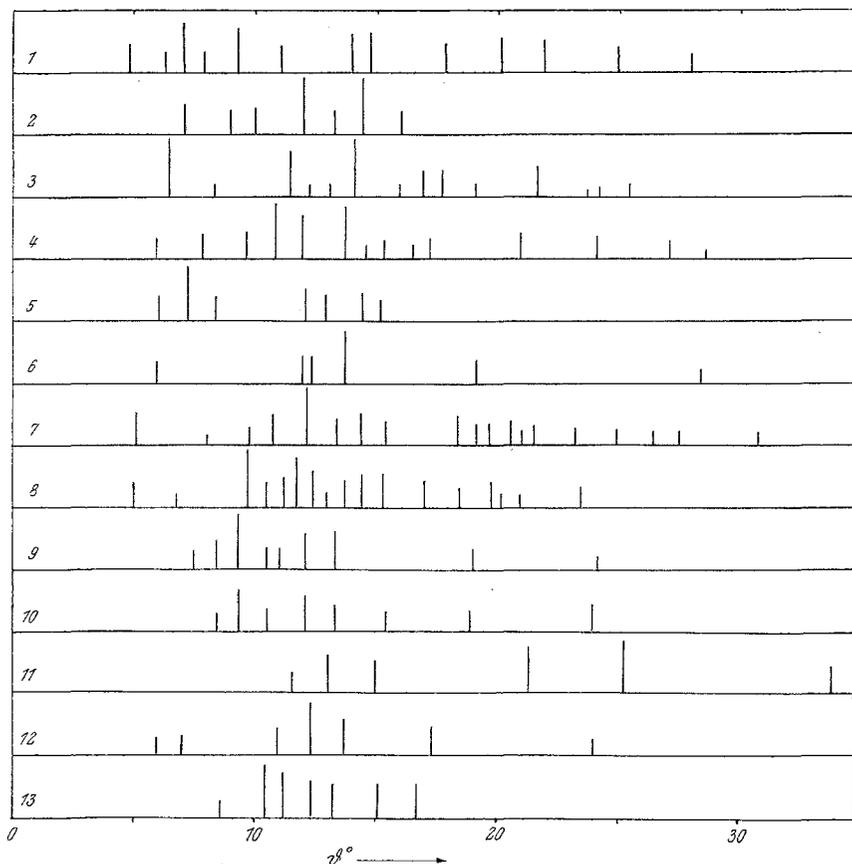


Abb. 1. Röntgenpulverdiagramme

- | | | | |
|---|----------------------------------------------|----|---------------------------------------------|
| 1 | SiCl ₄ (Isochinolin) ₂ | 8 | Isochinolin · HBr |
| 2 | Isochinolin · HCl | 9 | SiJ ₄ (Isochinolin) ₂ |
| 3 | SiCl ₄ (β-Picolin) ₂ | 10 | Isochinolin · HJ |
| 4 | β-Picolin · HCl | 11 | SiJ ₄ |
| 5 | SiCl ₄ (α,α'-Dipyridyl) | 12 | SiJ ₄ (Dipyridyl) ₂ |
| 6 | α,α'-Dipyridyl · 2HCl | 13 | α,α',Dipyridyl · 2HJ |
| 7 | SiBr ₄ (Isochinolin) ₂ | | |

Während die Verbindungen des Typus SiX₄B₂ ein vom Hydrohalogenid des Amins verschiedenes Diagramm aufweisen, zeigen die Verbindungen SiJ₄B₄ ein sehr ähnliches Diagramm wie die entsprechenden Hydrojodide.

Eine Reaktion mit Acetonitril konnte nicht festgestellt werden. Durch Abdampfen des Lösungsmittels konnte SiCl₄(Pyridin)₂ wieder zurückgewonnen und durch Pulverdiagramm identifiziert werden.

Übersicht über die erhaltenen Verbindungen

Verbindung	Farbe	%	C	H	N	Si	Hal
SiCl ₄ (Isochinolin) ₂	farblos	ber.	50,48	3,30	6,54	6,55	33,12
		gef.	51,44	3,61	6,54	6,45	33,15
SiCl ₄ (β-Picolin) ₂	farblos	ber.				7,77	39,82
		gef.				7,80	39,31
SiCl ₄ (α,α'-Dipyridyl)	farblos	ber.				8,59	43,42
		gef.				8,48	42,95
SiBr ₄ (Isochinolin) ₂	farblos	ber.	35,70	2,32	4,63	4,63	52,80
		gef.	36,10	2,38	4,55	4,46	52,15
SiJ ₄ (Isochinolin) ₄	gelb- braun	ber.	41,00	2,67	5,33	2,67	48,25
		gef.	40,40	2,90	5,20	2,60	48,05
SiJ ₄ (α,α'-Dipyridyl) ₂	feuerrot	ber.				3,31	59,68
		gef.				3,50	60,50

Spezifische Leitfähigkeiten der Lösung von SiCl₄ (Pyridin)₂ in Acetonitril

SiCl ₄	ca. 0,05 Mole/l	5,0 · 10 ⁻⁶ Ohm
Pyridin	ca. 0,05 Mole/l	8,0 · 10 ⁻⁶ Ohm
SiCl ₄ (Pyridin) ₂	0,01 Mole/l	7,0 · 10 ⁻⁴ Ohm
Pyridin-HCl	0,02 Mole/l	5,0 · 10 ⁻⁴ Ohm

Weitere Reaktionen von SiCl₄ (Pyridin)₂

Durch Umsetzung mit BF₃-Ätherat konnten wir in den gebildeten kondensierten Gasen eine Fraktion nachweisen, die zwischen — 32° und — 28° siedet. Bei Angriff der Si—N-Bindung müßte sich aus der Verbindung [SiCl₂(NC₅H₅)₂]Cl₂ Dichlordifluorsilan SiF₂Cl₂ (Sdp. — 32° bis — 30°) bilden¹⁸.

Gef. Cl 51,2, MG 127. Ber. Cl 51,8, MG 137.

Mehrtägiges Rückflußkochen mit KCNS in Benzol, heißes Filtrieren und Abkühlen der Lösung ergibt Kristalle von Si(NCS)₄ (Pyridin)₂¹⁴, wie durch Analyse und Pulverdiagramm sichergestellt werden konnte. Während SiCl₄ nicht mit KJ reagiert⁶, konnte beim Versetzen einer Lösung von SiCl₄ (Pyridin)₂ in Acetonitril mit einer Lösung von KJ in Acetonitril, die sofortige Abscheidung eines Niederschlages beobachtet werden, der sich als KCl identifizieren ließ.

Auch bei Zusatz von Pyridin zu einer Lösung von SiCl₄ und KJ in Acetonitril scheidet sich sofort KCl aus.

¹⁸ H. Grosse-Ruyjken, Angew. Chem. **66**, 754 (1954).