

## Reaktionen der Siliciumtetrahalogenide mit 2,2'-Dipyridyl und mit 1,10-Phenanthrolin<sup>1</sup>

(Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,  
66. Mitt.<sup>2, 3</sup>)

Von

U. Wannagat<sup>4</sup>, K. Hensen, P. Petesch und F. Vielberg<sup>5</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie  
der Technischen Hochschule Aachen

und dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 9. Januar 1967)

In den Systemen Siliciumtetrahalogenid/2,2'-Dipyridyl und Siliciumtetrahalogenid/1,10-Phenanthrolin bilden sich unter Wärmeentwicklung weiße bis leicht getönte röntgenkristalline Additionsverbindungen des Typs  $\text{Hlg}_4\text{Si}(\text{dipy})$  bzw.  $\text{Hlg}_4\text{Si}(\text{phen})$  mit  $\text{SiHlg}_4 = \text{SiCl}_4, \text{SiHCl}_3$  und  $\text{SiBr}_4$ . Mit  $\text{SiJ}_4$  waren analog die gelben Verbindungen  $\text{J}_4\text{Si}(\text{dipy})$  und  $\text{J}_4\text{Si}(\text{phen})_2$  zu erhalten. Methylchlorsilane reagieren mit den beiden Heterocyclen nicht. Pyrazin setzte sich nur mit  $\text{SiJ}_4$  um, offensichtlich zu gelbem  $\text{J}_4\text{Si}(\text{pyz})_4$ .

The reaction of silicon tetrahalides ( $\text{SiCl}_4, \text{SiHCl}_3, \text{SiBr}_4$ ) with 2,2'-dipyridyl and 1,10-phenanthroline respectively results in white, or only slightly coloured crystalline addition compounds

---

<sup>1</sup> Ausführliche Darstellung eines Diskussionsvortrages beim 1. Dresdener Symposium für Siliciumchemie, Mai 1958. Vgl. hierzu<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> 65. Mitt.: U. Wannagat, K. Hensen und P. Petesch, Mh. Chem. **98**, 1407 (1967).

<sup>3</sup> Zugleich 5. Mitt. über Verbindungen von Nichtmetallhalogeniden mit Pyridin und seinen Homologen; 4. Mitt. siehe<sup>2</sup>.

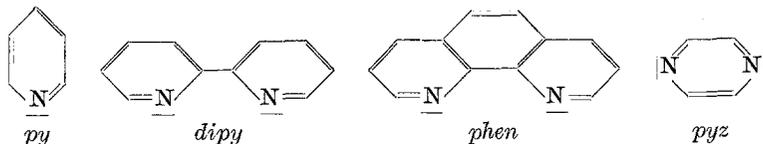
<sup>4</sup> Neue Adresse: D-33 Braunschweig, Pockelsstraße 4, Inst. f. Anorg. Chem. der T. H.

<sup>5</sup> Mit Auszügen aus der Diplomarbeit P. Petesch, T. H. Aachen 1958, und den Dissertationen F. Vielberg, T. H. Aachen 1956, sowie K. Hensen, T. H. Aachen 1962.

of the composition  $X_4Si(dipy)$  and  $X_4Si(phen)$ , whereas  $SiI_4$  formed the yellow compounds  $I_4Si(dipy)$  and  $I_4Si(phen)_2$  and, with pyrazine, the yellow  $I_4Si(pyraz)_4$ . Methylchlorosilanes did not react.

## 1. Einführung

Die Siliciumhalogenide  $SiF_4$ ,  $SiHCl_3$  und  $SiBr_4$  hatten sich mit Pyridin (= *py*) in ziemlich heftiger Reaktion zu Additionsverbindungen des Typs  $Hlg_4Siipy_2$ <sup>6</sup>, nicht dagegen mit Pyridinderivaten wie  $\alpha$ -Picolin, Collidin, ferner Chinolin oder Acridin umgesetzt<sup>2</sup>. Als einfachste Konstitution war für sie eine oktaedrische Struktur mit den Pyridinmolekeln in *trans*-Stellung anzunehmen, wobei mit den freien N-Elektronenpaaren unter Beteiligung der unbesetzten 3d-Zustände des Si-Atoms koordinative Bindungen gebildet werden. In diesem Zusammenhang schien die Umsetzung mit zweizähligen Komplexbildnern wie 2,2'-Dipyridyl (= *dipy*) oder 1,10-Phenanthrolin (= *phen*) von Interesse zu sein. Man hatte bei ihnen als Derivaten des Pyridins, wie bei den oben erwähnten, keine Reaktion erwarten, andererseits aber auch das Verhalten einzähliger oder gar zweizähliger Liganden erhoffen können, wobei sie in letzterem Falle Verbindungen des Typs  $Hlg_4Si(dipy)$  bzw.  $Hlg_4Si(phen)$  mit *cis*-Anordnung der N-Atome ergeben sollten. Mit Pyrazin (= *pyz*) an Stelle von Pyridin könnten sich in Fortentwicklung dieser Vorstellungen kettenförmige Koordinationspolymere des Typs  $(\rightarrow SiHlg_4 \leftarrow pyz \rightarrow)_n$  ableiten lassen.



In den Jahren nach 1960 wurden 2,2'-Dipyridyl und 1,10-Phenanthrolin von einer Reihe von anderen Forschern — *Aylett, Beattie, Ebsworth, Gutmann, Schnell, West* — für ähnliche Problemstellungen in der Siliciumchemie herangezogen.

## 2. Die Additionsverbindungen von Siliciumhalogeniden mit Dipyridyl und Phenanthrolin

$SiCl_4$ ,  $SiHCl_3$  und  $SiBr_4$  setzen sich, direkt oder in Benzol gelöst, mit benzolischen Lösungen von 2,2'-Dipyridyl und 1,10-Phenanthrolin unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und in guter Ausbeute (vgl. Tab. 1) zu weißen bis leicht getönten, röntgenkristallinen Verbindungen der Zusammensetzung  $Hlg_4Si(dipy)$  und  $Hlg_4Si(phen)$  um. Im Falle des  $SiJ_4$  bildeten

<sup>6</sup> U. Wannagat, R. Schwarz, H. Voss und K. G. Knauff, Z. anorg. allgem. Chem. **277**, 73 (1954).

sich ein orangegelbes  $J_4Si(dipy)$  sowie ein gelbes bis hellbraunes  $J_4Si(phen)_2$ , das koordinationsmäßig dem  $J_4Si(py)_4$  entspricht. Andere Additionsverhältnisse als 1:1 bzw. 1:2 wurden weder bei Siliciumhalogenidüber- noch -unterschüssen beobachtet. Die Versuche waren vielfach nur unbefriedigend reproduzierbar. Ihre Durchführung erfolgte in einer in<sup>7</sup> näher beschriebenen Apparatur.

Bei den Umsetzungen des  $HSiCl_3$  mit *dipy* wie mit *phen* kontrollierten wir das 1:1-Reaktionsverhältnis über kalorimetrische Titrationsen (vgl. <sup>6</sup>). Weitere Umsetzungen des Phenanthrolins mit gemischten Siliciumhalogeniden werden in<sup>7</sup> abgehandelt.

Die drei Methylchlorosilane  $CH_3SiCl_3$ ,  $(CH_3)_2SiCl_2$  und  $(CH_3)_3SiCl$  reagierten nicht mit *dipy* oder *phen*. Sie hatten auch keine Verbindungen mit *py* ergeben. 2,2'-Dipyridyl setzte sich in einigen Fällen nicht so gut wie 1,10-Phenanthrolin um. Herzog<sup>8</sup> führte die verminderte Reaktionsbereitschaft des *dipy* bei der Umsetzung mit KJ auf die bevorzugte *trans*-Einstellung der beiden N-Atome infolge freier Drehbarkeit um die C—C-Achse zurück, während beim *phen* die für die Komplexbildung günstige *cis*-Stellung festgelegt ist. Ähnliche Verhältnisse werden sicher auch für den Reaktionsablauf mit den Siliciumhalogeniden maßgebend sein.

Pyrazin verhielt sich dem  $SiJ_4$  gegenüber nicht wie ein „verdoppeltes“ Pyridinmolekül, sondern wie das Pyridin selbst, da nur Anzeichen einer Verbindung  $J_4Si(py)_4$  erhalten wurden. Mit den übrigen Siliciumhalogeniden wurde keine Adduktbildung mehr beobachtet.

Die dargestellten Verbindungen scheinen stabiler zu sein als die des Typs  $Hlg_4Si(py)_2$ . Nur einzelne von ihnen rauchen an der Luft. Sie werden aber von Luftfeuchtigkeit zu den entsprechenden Hydrohalogeniden und zu Kieselsäuren hydrolysiert. Sie besitzen keinen Schmelzpunkt und zersetzen sich unter teilweiser Sublimation um und oberhalb 200°. Zu ihrer Charakterisierung wurden daher *Debye*—*Scherrer*-Diagramme aufgenommen.

Um auszuschließen, daß die beobachteten Röntgendiagramme von — durch Hydrolyse entstandenen — Dipyridyl- und Phenanthrolinhydrohalogeniden stammten, untersuchten wir deren Hydrochloride und Hydrojodide näher<sup>9</sup>. Ihre Röntgendiagramme waren von denen der Siliciumtetrahalogenidadditionsverbindungen verschieden. Bisweilen fanden wir bei Charakterisierungsversuchen der Additionsverbindungen an Stelle ihrer eigenen *Debye*-Diagramme die der entsprechenden Hydrohalogenide vor — ein Zeichen für die Feuchtigkeitsempfindlichkeit dieser Additionsverbindungen.

<sup>7</sup> U. Wannagat, K. Hensen und F. Vielberg, 67. Mitt. über SiN-Verbindungen, in Vorbereitung.

<sup>8</sup> S. Herzog, Naturwiss. **43**, 105 (1956).

<sup>9</sup> U. Wannagat, K. Hensen und P. Petesch, Mh. Chem. **98**, 1423 (1967).

Tabelle 1. Analysen der Additionsverbindungen aus Silicium-

Lfd. Nr.	Bruttoformel	eingesetztes Verhältnis SiHlg: org. Base	%Si		%N	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
I	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Si	2:1 1:1 1:4	8,61	8,47	8,59	—
				8,78		
				8,41		
II	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Si	2:1 1:1 1:2	8,02	7,84	8,00	8,00
				7,89		
				7,77		
III	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Si	1:1	9,63	9,63	9,61	9,62
IV	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Si	1:1	8,90	8,70	8,87	8,70
V	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Si	2:1 1:1	5,57	5,61	5,56	—
				5,61		
VI	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Si	2:1 1:1	5,32	5,22	5,31	—
				5,33		
VII	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Si + ½ C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		4,95	4,87	4,94	—
VIII	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> J <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Si	1:2	4,06	4,02	4,05	4,92
IX	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> J <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Si	1:2	3,13	3,09	6,25	6,04

\* H (hydridisch)    \*\* % *dipy* ber. 53,57    gef. 53,15    \*\*\* % *phen* ber. 51,49    gef. 51,21

### 3. Strukturfragen, IR-Spektren

Die mit *dipy* und *phen* erzielten Ergebnisse bestätigten im wesentlichen die schon beim *py* gewonnenen Erfahrungen. So läßt sich die Existenz der Addukte von SiCl<sub>4</sub>, SiHCl<sub>3</sub> und SiBr<sub>4</sub> wieder verstehen, wenn man ein Elektronendoezett um das Si-Atom mit zwei koordinierten Si—N-Bindungen annimmt. Über die Lage der Liganden können wir nichts Endgültiges, Näheres nur bei den HSiCl<sub>3</sub>-Addukten aussagen. Zweizählige Liganden besetzen allgemein aber *cis*-Stellungen, und es erscheint vorerst unwahrscheinlich, daß die beiden N-Atome des *dipy* und des *phen* die Halogenatome des Siliciums in eine Ebene abdrängen, um selbst eine *trans*-Stellung einzunehmen. Ob in den SiJ<sub>4</sub>-Addukten, wie bereits von *Muetterties*<sup>10</sup> und später von *Beattie*<sup>11</sup> vorgeschlagen, ionische Strukturen wie etwa [(*phen*)<sub>2</sub>SiJ<sub>2</sub>]J<sub>2</sub> vorliegen, können wir vorerst nicht entscheiden.

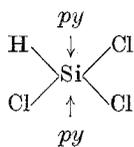
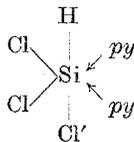
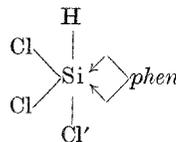
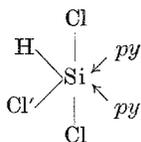
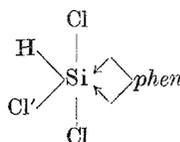
Einige Anhaltspunkte über die Strukturen von HSiCl<sub>3</sub>*py*<sub>2</sub><sup>2</sup>, HSiCl<sub>3</sub>(*dipy*) und HSiCl<sub>3</sub>(*phen*) ergeben ihre IR-Spektren, die an ihren Suspensionen in Nujol mit einem Leitz-IR-Spektralphotometer vermessen wurden. Folgende Möglichkeiten sind in Betracht zu ziehen, wobei HSiCl<sub>3</sub>(*phen*) auch für HSiCl<sub>3</sub>(*dipy*) stehen mag:

<sup>10</sup> E. L. *Muetterties*, J. inorg. nucl. Chem. **15**, 182 (1960).

<sup>11</sup> I. R. *Beattie*, T. *Gilson*, M. *Webster* und G. P. *McQuillan*, J. chem. Soc. [London] **1964**, 238.

## tetrahalogeniden mit 2,2'-Dipyridyl und 1,10-Phenanthrolin

	%Hg		%C		%H		%Ausbeute
Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Gef.	
Cl	43,49	42,96	36,83	37,60	2,47	2,82	98
		42,91		36,83		2,39	96
				37,10		2,57	98
Cl	40,51	41,12***					98
		39,33					96
		39,24					95
Cl	36,47	36,58	41,18	41,01	3,11	3,17**	98
*H	0,346	0,34					
Cl	33,70	33,40	45,66	44,43	2,87	3,27	96
*H	0,319	0,26					
Br	63,43	63,61	23,83	24,45	1,60	1,47	70
		62,04		24,11		1,57	60
Br	60,55	59,68	27,30	28,02	1,53	1,82	85
		58,04		30,07		2,12	90
Br	56,38	56,22	31,77	31,7	1,96	2,14	
J	73,37	73,93	17,36	19,5	1,17	1,9	96
J	56,65	56,81	32,17	32,68	1,80	2,12	95

(1)  $C_{2v}$ (2a)  $C_s$ (2b)  $C_s$ (3a)  $C_s$ (3b)  $C_s$ 

Das  $\text{HSiCl}_3$ -Molekül gehört zur Punktgruppe  $C_{3v}$ . Von den Si—Cl-Valenzschwingungen liegt eine Absorptionsbande bei  $489\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ SiCl}_3$ ), die zur Rasse  $A_1$  gehört, und eine Bande der Rasse E bei  $587\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}\text{ SiCl}_3$ ). In den Symmetriegruppen  $C_{2v}$  und  $C_s$  spaltet die entartete Normalschwingung auf. Da die Koordinationszahl beim Übergang vom  $\text{HSiCl}_3$ -Molekül zum Addukt von 4 auf 6 wächst, ist in jedem Falle eine Verschiebung der Valenzschwingungen im Sinne einer Bindungsschwächung nach niedrigeren Wellenzahlen hin zu erwarten. Für die einzelnen Modelle

unter Vernachlässigung von Kopplungen mit  $f \text{ SiCl} = 1,4 \text{ m dyn}/\text{Å}^{12}$  sind folgende Erwartungswerte berechnet worden<sup>13</sup>.

Strukturvor- schlag	Molekül- symmetrie	Erwartete ungefähre Lage der SiCl-Valenz- schwingungen im $\text{cm}^{-1}$ (Zuordnung und Rasse)		
		$\nu_{\text{S}}\text{SiCl}_2$	$\nu_{\text{AS}}\text{SiCl}_3$	$\nu\text{SiCl}'$
(1)	$\text{C}_{2v}$	344 ( $\text{A}_1$ )	430 ( $\text{B}_1$ )	390 ( $\text{A}_1$ )
(2)	$\text{C}_s$	390 ( $\text{A}'$ )	390 ( $\text{A}''$ )	390 ( $\text{A}'$ )
(3)	$\text{C}_s$	344 ( $\text{A}'$ )	430 ( $\text{A}''$ )	390 ( $\text{A}'$ )

Die gemessenen Werte bestätigen die Schwächung der Si—H- wie auch der Si—Cl-Bindungen. Weiterhin spricht die bei einer relativ hohen Wellenzahl liegende  $\nu_{\text{AS}}\text{SiCl}_2$ -Bande für eine lineare oder nahezu lineare Cl—Si—Cl-Gruppierung und damit gegen die Strukturvorschläge (2a) und (2b). Auch die Ähnlichkeit der Spektren von  $\text{HSiCl}_3\text{py}_2$  mit  $\text{HSiCl}_3(\text{dipy})$  und  $\text{HSiCl}_3(\text{phen})$  schließt eine Struktur (1) für  $\text{HSiCl}_3\text{py}_2$  weitgehend aus.

Verbindung	IR-Banden (in $\text{cm}^{-1}$ ) und Zuordnung nach Struktur (3)		
$\text{HSiCl}_3$	2257 $\nu\text{SiH}$ ( $\text{A}_1$ )	587 $\nu_{\text{AS}}\text{SiCl}_3$ (E)	489 $\nu_{\text{S}}\text{SiCl}_3$ ( $\text{A}_1$ )
$\text{HSiCl}_3\text{py}_2$	2070 $\nu\text{SiH}$ ( $\text{A}'$ )	481 $\nu_{\text{AS}}\text{SiCl}_2$ ( $\text{A}''$ )	443 $\nu\text{SiCl}'$ ( $\text{A}'$ )
$\text{HSiCl}_3\text{dipy}$	2105 $\nu\text{SiH}$ ( $\text{A}'$ )	471 $\nu_{\text{AS}}\text{SiCl}_2$ ( $\text{A}''$ )	447 $\nu\text{SiCl}'$ ( $\text{A}'$ )
$\text{HSiCl}_3\text{phen}$	2115 $\nu\text{SiH}$ ( $\text{A}'$ )	472 $\nu_{\text{AS}}\text{SiCl}_2$ ( $\text{A}''$ )	452 $\nu\text{SiCl}'$ ( $\text{A}'$ )

Eine bessere Übereinstimmung von erwarteten mit gefundenen Werten für  $\nu\text{SiCl}$  erhält man mit  $f \text{ SiCl} = 1,8$ , so für (3) ber.  $\text{A}'$  390/442  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{A}''$  488  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4. Die einzelnen Additionsverbindungen. Experimentelles

Die Siliciumhalogenide wurden nach bekannten Verfahren dargestellt,  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{HSiCl}_3$  durch fraktionierte Destillation über Chinolin,  $\text{SiBr}_4$  und  $\text{SiJ}_4$  über Cu-Pulver gereinigt, und schließlich in Ampullen aufbewahrt. 1,10-Phenanthrolin (p. A. Merck) lag als Monohydrat (Schmp. 102°) vor und mußte in der Trockenpistole (Toluol) entwässert werden (Schmp. 117—120°). 2,2'-Dipyridyl stand über den Handel (p. A. Merck) zur Verfügung. Von Pyrazin war nur eine völlig unzureichende Menge zugänglich, so daß hiermit vollständige Untersuchungen nicht durchgeführt werden konnten.

Si, Cl, Br, J, C, H und N wurden nach üblichen Verfahren bestimmt. Bei der gravimetrischen Halogenbestimmung über die Silberhalogenide mußte die Substanz vorher in der Parr-Bombe aufgeschlossen werden. Die Dipyridyl- und Phenanthrolin-Gehalte wurden mit  $\text{Fe}^{2+}$  (Mohrsches Salz mit 0,2 mg  $\text{Fe}^{2+}/\text{ml}$ ) bei pH 4—7 (Acetatpuffer) im Elko II-Zeiss-Opton-Photometer (Filter S 49 bzw. S. 52/53) ermittelt.

<sup>12</sup> I. R. Beattie, M. Webster und G. W. Chantry, J. chem. Soc. [London] 1964, 6172.

<sup>13</sup> H. Bürger, Privatmitteilung.

Zur Aufnahme der *Debye*-Diagramme wurden die Reaktionsprodukte unter sorgfältigem Feuchtigkeitsschluß in 0,5 mm weite Markröhrchen abgefüllt und abgeschmolzen. Die Aufnahmebedingungen waren Cu-K $\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter, 30 kV, 32 mA, Belichtungszeit 4 Stdn. Müller-Kamera (57,4 mm Durchmesser); die Linien wurden mit dem Komparator vermessen, die Intensitäten (ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark) sind geschätzt. Graphische Darstellungen der Diagramme finden sich in <sup>3</sup>.

SiCl<sub>4</sub>(*dipy*) (I) ist fest, weiß, geht bei mehrtägigem Stehen an der Luft in SiO<sub>2</sub> · aq, HCl, *dipy* und *dipy* · 2 HCl über und zersetzt sich beim Erhitzen. Röntgendiagramm: 6,0 st, 7,4 sst, 8,7 st, 9,9 m, 10,6 m, 11,3 m, 12,2 m, 13,1 sst, 13,8 s, 14,5 s, 15,3 st, 16,6 ss, 18,0 st, 19,3 ss, 20,1 m, 22,1 m, 23,1 ss, 24,0 ss, 25,5 ss, 26,6 ss, 27,7 ss, 28,8 ss, 29,9 ss, 31,5 ss.

SiCl<sub>4</sub>(*phen*) (II) ist fest, weiß und zersetzt sich > 300° unter Braunfärbung. Röntgendiagramm: 5,1 st, 7,5 sst, 9,5 st, 11,9 sst, 12,8 sst, 14,0 m, 14,7 m, 15,7 s, 16,6 s, 17,6 s, 18,7 m, 19,4 s, 20,4 ss, 22,9 m, 24,4 ss, 28,0 ss, 29,0 ss, 32,0 ss, 34,1 s.

SiHCl<sub>3</sub>(*dipy*) (III) ist leicht gelbstichig-weiß, feinkörnig, entwickelt mit NaOH H<sub>2</sub>, reduziert AgNO<sub>3</sub>-Lösung, löst sich etwas in warmem CHCl<sub>3</sub> und verhält sich hydrophob wie SiHCl<sub>3</sub>*py*<sub>2</sub>. Beim Erhitzen sublimiert ab 185° ein weißes Produkt, bei noch höheren Temperaturen setzt sich an kälteren Teilen des Glases eine farblose, später erstarrende Flüssigkeit ab. Röntgendiagramm: 6,3 st, 7,2 sst, 8,3 st, 10,2 s, 11,3 ss, 12,2 sst, 13,0 s, 14,4 m, 15,3 s, 16,6 m, 17,6 s, 19,0 s, 21,9 ss, 23,1 s.

SiHCl<sub>3</sub>(*phen*) (IV) ist hell-orange, kristallin, entwickelt mit NaOH H<sub>2</sub> und zersetzt sich > 225° unter Dunkelfärbung und Absublimieren eines weißen Produkts. Die Orange-Rosafärbung der Verbindung beruht nicht auf der Verunreinigung mit Fe<sup>2+</sup>-Ionen, läßt sich aber mit Benzol weitgehend auswaschen. Es wäre möglich, daß sie mit einem Reduktionsprodukt des Phenanthrolins in Zusammenhang steht, zumal auch die analytische Bestimmung des hydridischen Wasserstoffs ungenauer als üblich ausfiel (vgl. Tab. 1). Röntgendiagramm: 5,2 m, 6,9 sst, 7,8 sst, 9,1 m, 10,4 s, 11,3 st, 12,7 sst, 14,1 s, 14,8 s, 15,9 ss, 17,3 s, 18,0 s, 20,3 ss.

SiBr<sub>4</sub>(*dipy*) (V) ist schwach gelb und raucht stark an der Luft. Röntgendiagramm: 5,9 m, 7,8 m, 9,1 m, 10,8 m, 11,7 st, 12,5 st, 13,3 sst, 15,0 s, 16,3 m, 17,4 m, 18,8 ss, 19,6 ss, 21,9 ss, 24,5 ss, 28,6 ss.

SiBr<sub>4</sub>(*phen*) (VI) ist schwach gelb und raucht an der Luft, beim Erhitzen sublimiert ein kleiner Anteil. Die Substanz hält hartnäckig Benzol fest; die Niederschläge aus den Ausgangskomponenten enthalten nach gewöhnlichem Trocknen im Vak. bis zu ½ Mol Benzol (VII) und riechen nach Behandlung mit Wasser stark nach Benzol. Die Röntgendiagramme solcher Produkte sind linienreicher als die des reinen (VI), zeigen aber bereits größtenteils dessen Banden. Röntgendiagramm: 5,0 m, 5,8 s, 6,8 st, 8,0 ss, 9,1 ss, 9,9 ss, 11,6 st, 12,4 s, 13,5 s, 14,5 s, 15,1 ss, 16,2 st, 17,5 m, 18,8 m, 20,0 m, 21,1 m, 22,2 ss, 24,3 ss, 26,1 ss, 27,4 ss, 29,0 s, 31,5 ss, 34,5 ss, 38,0 ss.

SiJ<sub>4</sub>(*dipy*) (VIII) bildet sich bei Zugabe einer benzol. *dipy*-Lösung zu einer benzol. SiJ<sub>4</sub>-Lösung im mol. Verhältnis 2 : 1 sofort als voluminöser, orange-farbener Niederschlag; das Filtrat enthält größere Mengen an *dipy*. Die Substanz ist feinpulverig, röntgenkristallin und raucht an der Luft. Ihre Analyse gestaltete sich schwierig und ist nicht überzeugend, bestätigte aber eindeutig das Vorliegen eines 1 : 1- und nicht, wie erwartet, eines 1 : 2-Adduktes. Die etwas zu hohen CH- und N-Werte sind durch SiJ<sub>4</sub>-Verlust bei der Einwaage, vielleicht auch durch Festhalten von überschüssigem *dipy* zu deuten.

Röntgendiagramm: 6,3 m, 7,2 s, 10,4 ss, 11,1 m, 12,7 st, 14,0 m, 14,9 ss, 15,2 ss, 16,6 s, 17,5 m, 18,1 s, 18,8 ss, 19,0 ss, 20,1 ss, 20,6 ss, 21,1 ss, 22,3 ss, 23,1 ss, 23,5 ss, 24,5 m, 25,1 ss, 27,1 ss, 27,7 ss, 28,5 s, 29,3 ss, 34,6 ss, 35,1 ss, 35,8 ss.

$\text{SiJ}_4(\text{phen})$  (IX) erhält man in quantitat. Reaktion durch Zutropfen einer Lösung von *phen* (1,064 g) in Benzol zu (1,581 g)  $\text{SiJ}_4$  in Benzol als feinkristallinen, gelben bis hellbraunen, hartnäckig Benzol festhaltenden Niederschlag. Die Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt, reagiert heftig mit Alkohol und raucht an feuchter Luft, wobei sie sich blutrot, später schmutzig braun färbt. Auch in Ampullen abgeschmolzen verfärbt sie sich mit der Zeit nach Grau.

Röntgendiagramm: 5,0 m, 5,8 m, 6,1 s, 7,0 ss, 7,4 ss, 9,0 ss, 9,7 ss, 11,5 ss, 12,4 m, 13,2 m, 14,0 ss, 16,0 ss, 16,7 ss, 17,3 ss, 18,0 ss, 18,5 ss, 19,5 ss, 21,0 ss, 21,4 ss, 23,0 ss, 25,1 ss, 27,0 ss.

Unser Dank gilt Herrn Dozent Dr. H. Bürger für die Diskussion der IR-Spektren.