

Vergleich der Siliciumtetrahalogenid-addukte mit den Hydrogenhalogeniden des 2.2'-Dipyridyls und des 1.10-Phenanthrolins

(Über Verbindungen von Nichtmetallhalogeniden mit Pyridin
und seinen Homologen, 6. Mitt.¹)

Von

U. Wannagat², K. Hensen und P. Petesch³

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

und dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Januar 1967)

Die folgenden Hydrogenhalogenide des Pyridins (= *py*) und einiger verwandter Verbindungen (*dipy* = 2.2'-Dipyridyl, *phen* = 1.10-Phenanthrolin) wie *py* · HCl, *py* · HBr, *py* · HJ, *dipy* · 2 HCl, *dipy* · HJ, *dipy* · 2 HJ, *dipy* · 2 HJ · 2 H₂O, *phen* · HCl · H₂O, *phen* · 3 HCl, *phen* · ½ HJ, *phen* · HJ, *phen* · 2 HJ, *phen* · HJ · 2 H₂O, Chinolin · HJ, α-Picolin · HJ, Collidin · HJ, Acridin · HJ, werden beschrieben, und ihre Debye—Scherrer-Diagramme mit denen der Siliciumtetrahalogenidaddukte der genannten Heterocyclen, SiCl₄*py*₂, SiHCl₃*py*₂, SiBr₄*py*₂, SiJ₄*py*₄, SiCl₂J₂*py*₄, SiCl₄*dipy*, SiHCl₃ *dipy*, SiBr₄*dipy*, SiJ₄*dipy*, SiCl₄*phen*, SiHCl₃*phen*, SiBr₄*phen* und SiJ₄(*phen*)₂ verglichen.

The following hydrogen halides of pyridine (= *py*) and some similar compounds (*dipy* = 2.2'-bipyridyl, *phen* = 1.10-phenanthroline) *py* · HCl, *py* · HBr, *py* · HI, *dipy* · 2 HCl, *dipy* · HI, *dipy* · 2 HI, *dipy* · 2 HI · 2 H₂O, *phen* · HCl · H₂O,

¹ 5. Mitt.: U. Wannagat, K. Hensen, P. Petesch und F. Vielberg, Mh. Chem. **98**, 1415 (1967).

² Neue Anschrift: D-33 Braunschweig, Pockelsstraße 4, Inst. für Anorg. Chem. der Techn. Hochschule.

³ Mit Auszügen aus der Diplomarbeit P. Petesch, Techn. Hochsch. Aachen 1958, und der Dissertation K. Hensen, Techn. Hochsch. Aachen 1962.

phen · 3 HCl, *phen* · $\frac{1}{2}$ HI, *phen* · HI, *phen* · 2 HI, *phen* · HI · 2 H₂O, quinoline · HI, α -picoline · HI, collidine · HI, acridine · HI are described and compared in their X-ray-diagrams with the addition compounds of silicon tetrahalides SiCl₄*py*₂, SiHCl₃*py*₂, SiBr₄*py*₂, SiI₄*py*₄, SiCl₂I₂*py*₄, SiCl₄*dipy*, SiHCl₃*dipy*, SiBr₄*dipy*, SiI₄*dipy*, SiCl₄*phen*, SiHCl₃*phen*, SiBr₄*phen*, and SiI₄(*phen*)₂.

Die kristallinen Additionsverbindungen der Siliciumtetrahalogenide mit N-Heterocyclen zeigen keine Schmelzpunkte^{1,4,5}. Es lag daher nahe, zu ihrer Charakterisierung Röntgendiagramme heranzuziehen. Nun sind diese Additionsverbindungen stark hygroskopisch; sie gehen oft bereits bei ihrer Präparation zur Röntgenaufnahme in die Hydrohalogenide der organischen N-Basen über. Um daher die Additionsverbindungen zweifelsfrei charakterisieren zu können, mußten wir von den Hydrohalogeniden der N-Heterocyclen gleichfalls Röntgenpulverdiagramme aufnehmen. Hierbei zeigte sich einmal, daß in der Literatur nur wenig über diese Hydrohalogenide berichtet war, zum anderen, daß — besonders mit HJ — erstaunlich vielgestaltige Systeme auftraten.

Einleiten von HCl in eine benzolische, wasserfreie Pyridinlösung ließ rein weißes, sehr hygroskopisches, in Benzol, Äther und CCl₄ unlösliches, in Äthanol und Chloroform leicht lösliches *py* · HCl (I) ausfallen. Der Schmp. lag bei 147°, übereinstimmend mit Angaben von *Audrieth*⁶ oder *Klamann*⁷, während viele andere Autoren und auch einige Standardhandbücher der organischen Chemie einen Schmelzpunkt von 82° verzeichnen. Auch in einer unserer früheren Arbeiten⁴ fiel *py* · HCl vom Schmelzpunkt 82° an. Sein *Debye*-Diagramm war jedoch identisch mit dem eines später dargestellten Produkts des Schmelzpunktes 147°. Wir können die Diskrepanz vorerst nicht deuten.

py · HBr (II) stand aus zahlreichen Umsetzungen des Typs SiBr₄ + 4 *py* · HCl → SiCl₄ + 4 *py* · HBr zur Verfügung⁸.

Einleiten eines durch konz. Schwefelsäure getrockneten HCl-Stromes in die benzolische Lösung von 2,2'-Dipyridyl führte zur Fällung von *dipy* · 2 HCl (III), das bei 205—215° nach vorherigem Sintern zusammenschmolz. Unter analogen Bedingungen bildete sich mit 1,10-Phenanthrolin jedoch nur *phen* · HCl · H₂O (IV), Schmp. 212—219°. Erst nach sehr sorgfältigem Trocknen des Benzols sowie Durchleiten des HCl durch ein

⁴ U. Wannagat, R. Schwarz, H. Voss und K. G. Knauff, Z. anorg. allgem. Chem. **277**, 73 (1954).

⁵ U. Wannagat, K. Hensen und P. Petesch, Mh. Chem. **98**, 1407 (1967).

⁶ L. F. Audrieth, A. Long und R. E. Edwards, J. Amer. chem. Soc. **58**, 428 (1936).

⁷ D. Klamann, Mh. Chem. **83**, 1398 (1952).

⁸ U. Wannagat, K. Hensen, P. Petesch, F. Vielberg und H. Voss, 68. Mitt. über SiN-Verbindungen, in Vorbereitung.

P_4O_{10} -Rohr entstand das an der Luft HCl-abspaltende, hygroskopische $phen \cdot 3 HCl$ (V), das bei 128° zu sintern begann und zwischen 143 und 150° zusammenschmolz. Beim Stehenlassen an der Luft ging $phen \cdot 3 HCl$ in $phen \cdot HCl \cdot H_2O$ über.

Durch Einleiten von trockenem Jodwasserstoff in die benzolischen Lösungen von Pyridin, Chinolin, α -Picolin, Collidin und Acridin fielen bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit praktisch quantitativ die entsprechenden Hydrojodide, die abfiltriert, mit Benzol gewaschen und schließlich im Vakuumexsiccator getrocknet wurden. So wurden erhalten: $py \cdot HJ$ (VI) vom Schmp. 196° , eine weiße, hygroskopische, sich bei längerem Aufbewahren nach Gelb verfärbende, in Wasser leicht, in Benzol nicht lösliche Substanz; das gelbe, feinkristalline, hygroskopische, in Benzol unlösliche *Chinolin* $\cdot HJ$ (VII) vom Schmp. 138° ; in weißen Nadelchen anfallendes, sehr hygroskopisches und sich rasch unter Gelbfärbung zersetzendes α -*Picolin* $\cdot HJ$ (VIII); das *Collidin* $\cdot HJ$ (IX) als weißes, kaum hygroskopisches Pulver, das sich leicht in Wasser, schwer in Äthanol, nicht in Benzol löst und $> 250^\circ$ zersetzt; schließlich das *Acridin* $\cdot HJ$ (X), eine rötlichgelbe Substanz, die sich bei längerem Aufbewahren dunkelrot, an feuchter Luft gelb und bei höheren Temperaturen ohne erkennbaren Schmelzpunkt schwarz verfärbt.

Beim Einleiten von wenig HJ in die benzolische Lösung des 2,2'-Dipyridyls fällt ein hellgelber Niederschlag der Zusammensetzung $dipy \cdot HJ$ (XI) aus. Das nach Trocknen hellgelbe Pulver löst sich leicht in Wasser und Äthanol und schmilzt unscharf zwischen 155 und 165° . Leitet man überschüssiges HJ in eine benzolische Dipyridyl-Lösung, so fällt dunkelgelbes $dipy \cdot 2 HJ$ (XIIa). Auch dieses löst sich leicht in Wasser und Äthanol. Beim Erhitzen beginnt es unter Dunkelfärbung bei 155° zu schmelzen, doch lösen sich die letzten festen Bezirke erst bei 195° auf.

Aus einer wäßrigen Lösung von HJ und $dipy$ kristallisieren beim Eindampfen flache, gelbe Nadeln oder Schuppen aus, bei langsamem Auskristallisieren auch größere Tafeln oder dickere Stäbe. Beim Trocknen an der Luft entsprechen sie der Zusammensetzung $dipy \cdot 2 HJ \cdot 2 H_2O$ (XIII). XIII löst sich leicht in Wasser und Äthanol. Es färbt sich bei etwa 65° rot, bei 165° dunkelbraun und schmilzt dann langsam bei 200° . Beim Trocknen über P_4O_{10} im Exsiccator wird die ber. Menge an Kristallwasser abgegeben. Die Kristalle behalten dabei ihre äußere Form bei und verfärben sich lediglich nach Orange. Das so entstandene $dipy \cdot 2 HJ$ (XIIb) besitzt noch das gleiche *Debye*-Diagramm wie XIII; es ist von dem des analysengleichen XIIa verschieden. XIIb beginnt bei 171 — 172° zu schmelzen, doch ist eine klare Schmelze erst bei 220° erreicht.

Leitet man vorsichtig wenig HJ unter kräftigem Rühren in eine benzolische Lösung des 1.10-Phenanthrolins, so fällt ein zart gelbstichiger Niederschlag der Zusammensetzung $phen \cdot \frac{1}{2} HJ$ (XIV). Er schmilzt bei

233—236°, löst sich leicht in Wasser und verfärbt sich bei längerem Aufbewahren nach Hellbraun. Es ist nicht leicht, völlig reines XIV zu erhalten, da sich bei örtlichem HJ-Überschuß gleichzeitig dunkelrotes *phen* · 2 HJ bildet, das auch durch längeres Behandeln mit überschüssigem *phen* nicht mehr in XIV zurückverwandelt werden kann.

Einleiten eines Überschusses von HJ in eine benzolische Phenanthrolinlösung führt zu dunkelrotem bis braunem, nach dem Trocknen rot-

Tabelle 1. Analysen einiger Hydrogenhalogenide von N-Heterocyclen

	Summenformel	% C		% H		% N		% Hg	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	C ₅ H ₆ ClN	51,96	50,80	5,23	5,24	12,12	12,05	Cl 30,68	30,66
III	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ * ³	52,42	52,62	4,40	4,25			Cl 30,95	30,89
IV	C ₁₂ H ₁₁ ClN ₂ O* ⁴	61,41	61,72	4,72	4,66			Cl 15,11	15,24
V	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₃ N ₂ * ⁵	49,77	49,97	3,83	3,48			Cl 36,73	36,61
XI	C ₁₀ H ₉ JN ₂	42,28	42,27	3,19	3,15	9,86	9,69	J 44,67	44,82
XII a	C ₁₀ H ₁₀ J ₂ N ₂	29,15	29,04	2,45	2,49	6,80	6,94	J 61,60	61,15
XII b	C ₁₀ H ₁₀ J ₂ N ₂	29,15	29,27	2,45	2,45	6,80	6,97	J 61,60	61,30
XIII	C ₁₀ H ₁₄ J ₂ N ₂ O ₂ * ¹	26,81	26,95	3,15	3,19	6,25	—	J 56,65	56,61
XIV	C ₂₄ H ₁₇ JN ₄	59,03	57,74	3,51	3,48	11,47	11,48	J 25,99	26,74
XV	C ₁₂ H ₁₀ J ₂ N ₂	33,05	32,99	2,31	2,18	6,42	6,79	J 58,21	57,13
XVI	C ₁₂ H ₁₃ JN ₂ O ₂ * ²	41,88	41,35	3,81	3,86	8,14	8,58	J 36,88	36,14
XVII	C ₁₂ H ₉ JN ₂	46,78	46,49	2,94	2,91	9,09	9,27	J 41,19	41,00

%H₂O*¹ ber. 8,04, gef. 7,82. *² ber. 10,47, gef. 10,17.

%*dipy**³ ber. 68,17, gef. 68,81.

%*phen**⁴ ber. 76,79, gef. 76,61. *⁵ ber. 62,23, gef. 63,71.

violett aussehendem *phen* · 2 HJ (XV). Es zerfließt allmählich an der Luft; in Wasser wird es zuerst hellgelb, dann löst es sich langsam auf.

Aus einer wäßrigen Lösung von HJ und Phenanthrolin kristallisiert beim Eindampfen ein schmutzig-gelbes Produkt in langen, büschelförmigen Nadeln. Diese verfärben sich bei längerem Stehen in der Lösung grau bis metallisch glänzend. Nach dem Trocknen an der Luft liegt *phen* · HJ · 2 H₂O (XVI) vor. XVI löst sich mäßig in Wasser, gut in Methanol. Es schmilzt bei 124—127°, die Schmelze wird > 132° unter Zersetzung wieder fest. Beim Trocknen über Blaugel und P₄O₁₀ wird die berechnete Menge an Kristallwasser abgegeben, und es bildet sich strohgelbes, nadeliges *phen* · HJ (XVII), das bei 214—217° schmilzt und sich bei längerem Aufbewahren nach Grün verfärbt.

Die Analysen aller dargestellten Hydrogenhalogenide der genannten N-Heterocyclen sind in Tab. 1 niedergelegt. Sie waren der Hygroskopizität und der allgemeinen Zersetzlichkeit der Verbindungen wegen nicht immer leicht durchzuführen und zeigen bisweilen über die Fehlergrenzen

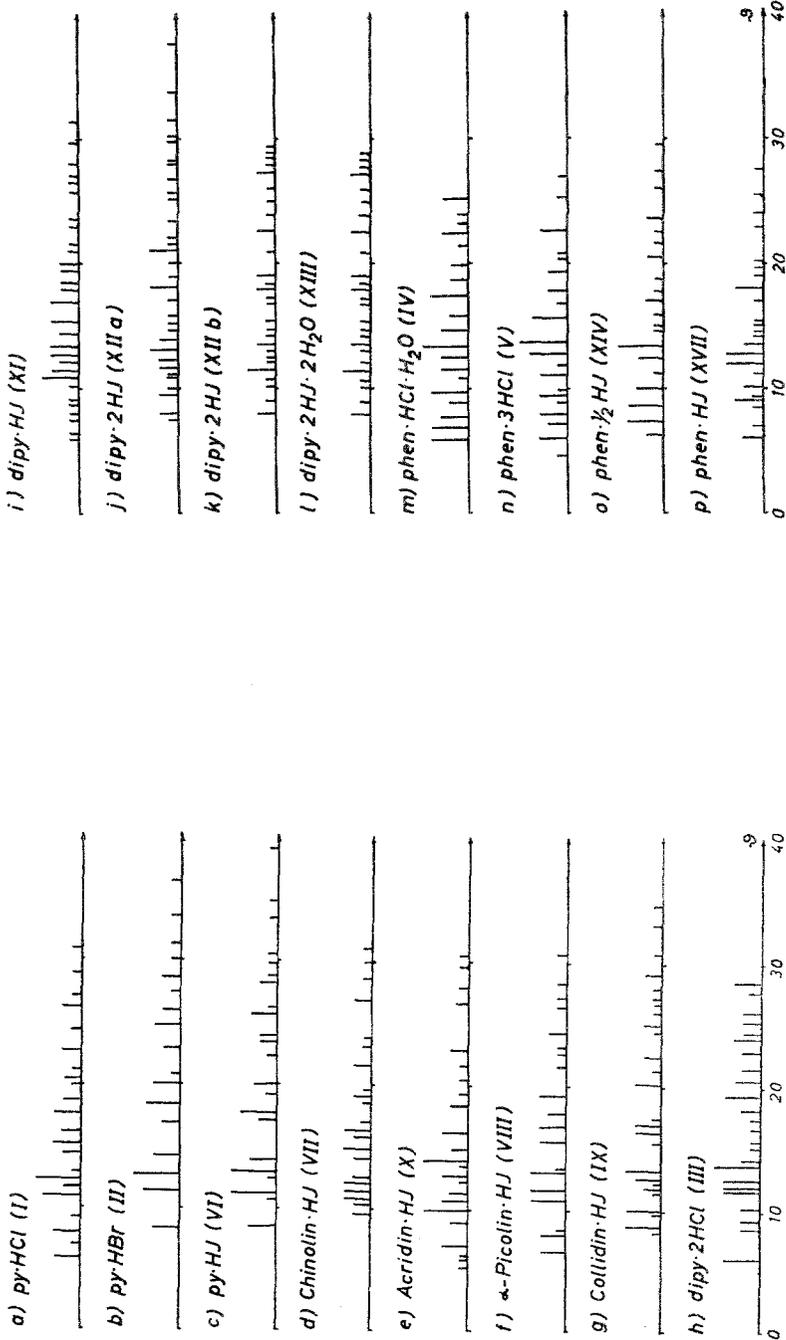


Abb. 2.

Abb. 1 und 2. Debye-Diagramme der vermessenen Hydrogenhalogenide von N-Heterocyclen a bis p

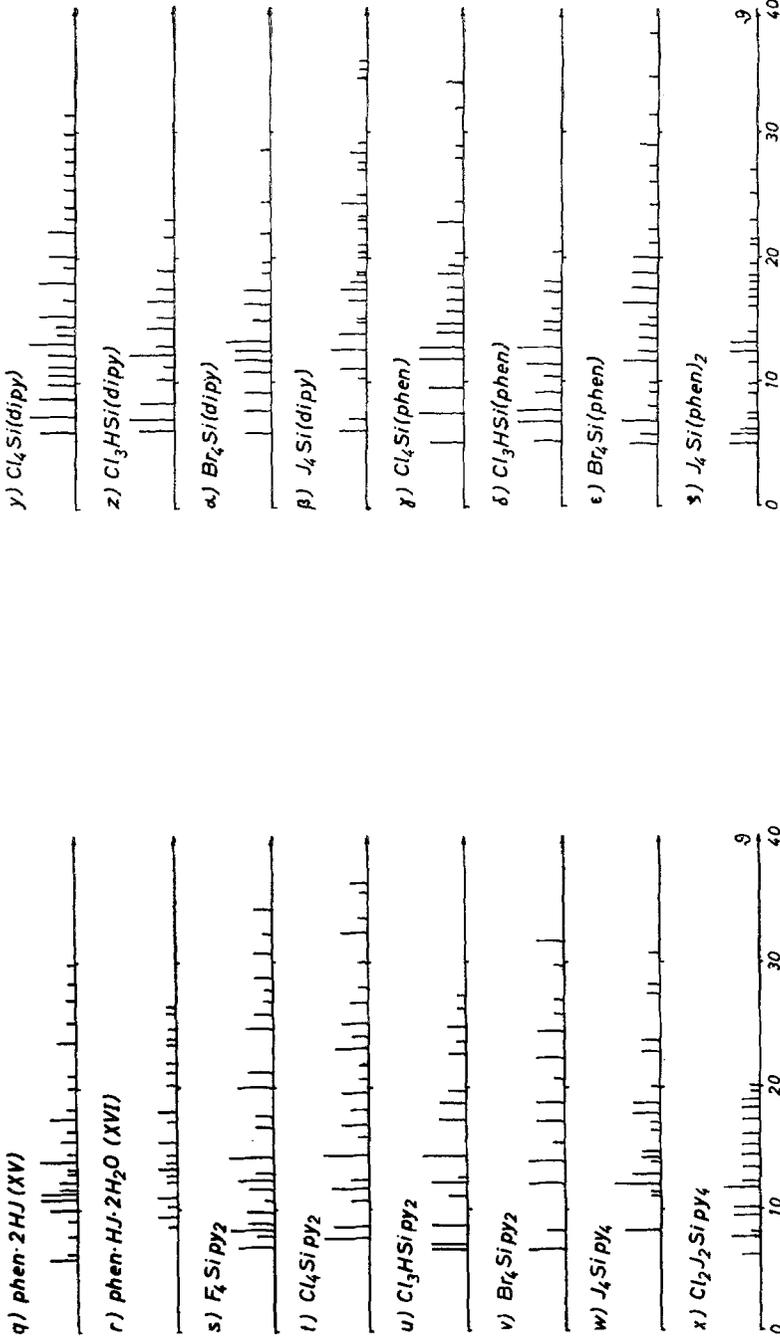


Abb. 3.

Abb. 3 und 4. Debye-Diagramme der vermessenen Hydrogenhalogenide von N-Heterocyclen q bis x sowie der Siliciumtetrahalogenid-addukte s bis z und α bis ζ

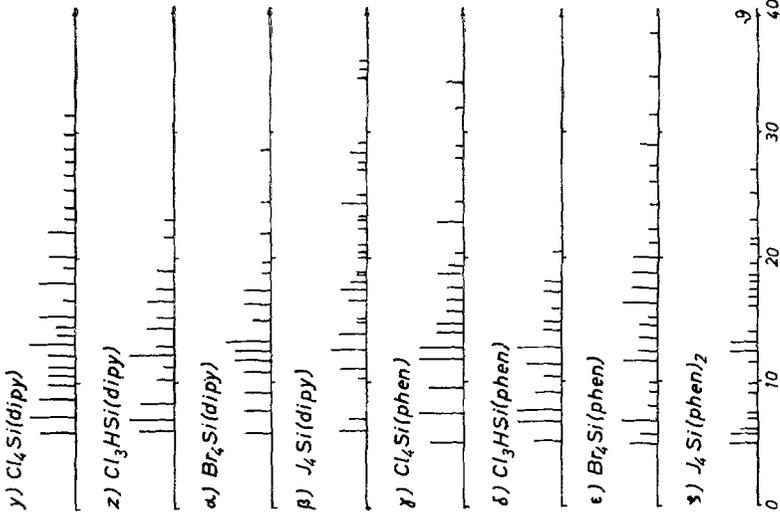


Abb. 4.

hinausgehende Abweichungen, lassen jedoch — als Gesamtanalysen — keine Zweifel an der Existenz der angegebenen Verbindungen.

Ihre Röntgenpulverdiagramme bestätigten in vielen Fällen, daß bei einigen früher angegebenen Diagrammen von Additionsverbindungen aus Siliciumtetrahalogeniden und N-Heterocyclen die Produkte aus deren hygroskopischer Zersetzung (also Hydrohalogenide der N-Heterocyclen) aufgenommen worden waren: sei es, daß von vornherein Hydrolyseprodukte in die Markröhrchen abgefüllt wurden, sei es auch, daß die Hydrolyse erst bei der schwierigen Abfüllung auftrat.

Die *Debye*-Diagramme der Hydrohalogenide wie der Tetrahalogensilan-Addukte der N-Heterocyclen sind Abb. 1—4 dargestellt. Sie sollen vornehmlich zur Charakterisierung der keinen Schmelzpunkt aufweisenden Addukte und ihrer Abgrenzung von den Hydrogenhalogeniden dienen. Dabei haben wir keine Höchstmaßstäbe an Präzision angelegt: Diagramme gleicher Verbindungen von verschiedenen Experimentatoren zeigten bisweilen geringe Abweichungen in den ϑ -Werten oder Intensitäten, bisweilen auch im Auftreten sehr schwacher Linien. Wir glauben aber, zumindestens die starken Banden als Charakteristikum für die einzelnen Verbindungen gelten lassen zu können.

Für die Diagramme wurden die Substanzen in *Markröhrchen* in einer bei⁹ näher beschriebenen Apparatur abgefüllt. Die Aufnahmebedingungen waren: Müller-Kamera (Durchmesser 57,4 mm), Cu-K α -Strahlung, 30 kV, 32 mA, Ni-Filter, Belichtungszeit etwa 4 Stdn.; die Linien wurden teils mit Komparator, teils mit Lineal vermessen, die Intensitäten sind geschätzt (ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark).

a) *py* · HCl (I): 5,9 m, 7,0 ss, 8,0 m, 9,3 ss, 11,0 st, 11,7 s, 12,4 sst, 13,0 ss, 14,5 s, 15,2 m, 16,2 s, 17,7 m, 18,7 s, 20,0 ss, 20,5 s, 21,2 ss, 22,7 s, 24,5 ss, 26,3 s, 27,2 ss, 29,0 ss, 31,0 ss.

b) *py* · HBr (II): 8,3 m, 11,4 st, 12,7 sst, 14,3 m, 17,0 s, 18,4 st, 20,0 m, 20,8 ss, 22,9 s, 24,8 m, 26,0 s, 27,5 ss, 28,6 s, 30,0 ss, 31,2 ss, 33,5 ss, 36,2 ss.

c) *py* · HJ (VI): 8,4 m, 10,6 ss, 11,0 sst, 12,3 ss, 12,7 sst, 13,8 m, 16,9 s, 17,6 st, 19,0 ss, 20,0 m, 22,1 ss, 23,2 s, 23,7 s, 25,5 m, 26,1 ss, 28,0 s, 28,6 ss, 29,6 ss, 30,3 ss, 33,2 ss, 34,6 ss, 38,8 ss.

d) Chinolin · HJ (VII): 9,5 s, 10,2 s, 10,7 m, 11,3 m, 12,0 m, 12,5 s, 14,1 s, 14,7 m, 15,8 s, 16,3 m, 17,0 ss, 18,5 ss, 19,1 s, 19,6 ss, 21,5 s, 23,0 ss, 23,8 ss, 26,7 s, 28,5 ss, 30,0 ss, 31,0 ss.

e) Acridin · HJ (X): 5,2 ss, 5,9 ss, 6,2 ss, 7,0 m, 9,0 s, 10,0 sst, 10,8 m, 11,5 s, 12,2 ss, 12,8 m, 13,5 ss, 14,0 sst, 15,1 s, 16,3 m, 18,5 s, 19,4 ss, 20,6 ss, 21,7 ss, 23,0 s, 26,7 ss, 27,9 ss, 29,6 ss, 30,5 ss.

f) α -Picolin · HJ (VIII): 6,5 m, 7,8 m, 8,2 ss, 10,7 st, 11,6 st, 13,0 st, 13,3 ss, 15,5 m, 16,7 m, 17,8 s, 19,2 m, 21,5 ss, 22,5 ss, 23,0 ss, 24,2 s, 26,3 ss, 27,0 ss, 28,3 ss, 30,6 ss.

g) Collidin · HJ (IX): 8,2 ss, 8,7 st, 9,8 ss, 10,1 st, 11,4 ss, 11,8 s, 12,3 ss, 12,6 m, 13,3 st, 15,5 ss, 16,3 m, 16,9 m, 17,5 ss, 20,2 m, 21,3 ss, 22,4 s, 24,4 ss, 25,0 s, 25,9 ss, 26,8 ss, 27,2 ss, 27,9 ss, 29,1 s, 30,7 ss, 33,0 ss, 34,5 ss.

h) *dipy* · 2 HCl (III): 6,0 st, 8,6 s, 9,3 s, 10,3 s, 11,7 st, 12,1 st, 12,6 st, 13,8 sst, 14,2 s, 15,2 ss, 15,7 ss, 16,7 ss, 17,5 ss, 18,2 s, 19,4 st, 20,6 m, 21,6 s, 23,0 s, 24,0 m, 24,4 s, 25,3 s, 26,1 s, 27,8 ss, 28,5 m.

i) *dipy* · HJ (XI): 6,0 ss, 6,4 ss, 7,5 ss, 7,9 ss, 8,7 ss, 9,1 ss, 10,2 ss, 10,9 st, 11,4 m, 12,2 s, 12,8 m, 13,5 m, 14,4 s, 15,4 m, 17,0 m, 17,9 s, 18,5 s, 19,4 s, 20,0 s, 21,0 ss, 21,6 ss, 23,0 ss, 23,6 ss, 25,8 ss, 26,5 ss, 27,0 ss, 28,0 ss, 29,8 ss, 31,5 ss, 40,0 ss.

j) *dipy* · 2 HJ (XIIa): 7,5 ss, 8,0 s, 9,5 s, 10,0 ss, 10,9 ss, 11,1 ss, 11,6 s, 12,2 s, 13,1 m, 13,9 s, 14,8 ss, 15,2 ss, 15,8 ss, 17,1 ss, 18,1 m, 18,9 ss, 20,0 ss, 21,0 m, 21,5 ss, 22,0 ss, 23,3 ss, 25,1 ss, 26,8 ss, 27,9 ss, 28,3 ss, 29,8 ss, 30,2 ss, 31,5 ss, 33,8 ss, 37,5 ss, 40,4 ss.

k) *dipy* · 2 HJ (XIIb): 8,0 s, 9,0 ss, 10,1 ss, 10,8 ss, 11,4 m, 12,1 ss, 12,5 ss, 13,0 ss, 13,5 s, 14,2 ss, 14,8 ss, 15,4 ss, 16,7 ss, 17,2 ss, 17,9 s, 18,3 ss, 19,0 s, 20,9 ss, 22,6 s, 23,9 ss, 25,0 ss, 26,0 ss, 27,2 s, 27,9 ss, 28,4 ss, 28,9 ss, 29,3 ss.

l) *dipy* · 2 HJ · 2 H₂O (XIII): 8,0 s, 9,0 ss, 10,1 ss, 10,8 ss, 11,4 m, 12,1 ss, 13,0 ss, 13,5 s, 14,1 ss, 14,9 ss, 15,4 ss, 16,7 ss, 17,2 ss, 17,8 s, 18,3 ss, 19,0 s, 20,8 ss, 22,6 s, 23,9 ss, 25,1 ss, 26,0 ss, 27,2 s, 27,9 ss, 28,4 ss, 28,8 ss.

m) *phen* · HCl · H₂O (IV): 5,9 st, 6,9 st, 7,7 m, 8,9 s, 9,7 st, 10,9 ss, 11,6 m, 12,5 m, 13,4 sst, 14,7 m, 15,7 s, 17,4 st, 18,7 s, 19,9 s, 21,4 ss, 22,4 m, 23,2 ss, 24,0 ss, 25,1 m.

n) *phen* · 3 HCl (V): 4,6 ss, 6,0 m, 7,1 s, 7,9 m, 8,7 ss, 9,4 m, 9,8 ss, 11,0 m, 11,7 ss, 12,7 st, 13,6 sst, 15,6 st, 16,8 ss, 17,8 s, 19,2 s, 20,2 ss, 20,8 ss, 22,5 m, 25,1 ss, 26,9 ss.

o) *phen* · $\frac{1}{2}$ HJ (XIV): 6,3 s, 7,4 st, 8,6 st, 10,0 m, 11,2 ss, 12,4 m, 13,4 sst, 14,5 ss, 15,0 ss, 15,9 ss, 17,0 s, 17,7 ss, 18,8 ss, 20,5 s, 21,6 ss, 22,5 ss, 23,6 s, 26,0 ss, 27,4 ss, 29,5 ss.

p) *phen* · HJ (XVII): 6,0 s, 7,0 ss, 8,5 ss, 9,0 m, 9,3 ss, 10,1 s, 11,1 ss, 12,0 st, 12,7 st, 13,5 s, 14,1 ss, 14,5 ss, 15,0 ss, 15,3 ss, 17,0 ss, 18,0 m, 19,0 ss, 19,6 ss, 20,1 ss, 22,9 ss, 24,0 ss, 25,4 ss, 27,5 ss.

q) *phen* · 2 HJ (XV): 6,0 m, 6,5 ss, 7,9 ss, 9,1 ss, 10,0 m, 10,9 st, 11,3 st, 11,8 s, 12,3 s, 12,9 ss, 13,3 ss, 14,0 st, 14,6 ss, 15,5 s, 16,4 ss, 17,5 m, 18,2 ss, 20,0 ss, 21,0 ss, 23,7 s, 25,3 ss, 27,1 ss, 28,5 ss, 29,9 ss.

r) *phen* · HJ · 2 H₂O (XVI): 8,6 ss, 9,4 s, 10,2 ss, 11,0 s, 12,2 ss, 12,7 ss, 13,3 s, 13,9 ss, 14,4 ss, 15,5 s, 17,2 ss, 18,0 s, 20,2 ss, 21,3 ss, 22,0 ss, 23,4 ss, 23,9 ss, 24,8 ss, 26,0 ss, 26,6 ss.

s) F₄Sipy₂: 6,9 st, 7,8 s, 8,2 sst, 8,7 m, 9,8 m, 10,6 ss, 11,6 m, 12,2 st, 12,9 s, 14,1 sst, 16,7 s, 17,5 s, 20,0 st, 21,1 m, 24,8 m, 25,7 s, 26,9 ss, 27,7 ss, 28,7 s, 30,7 s, 32,2 ss, 34,2 s.

t) Cl₄Sipy₂: 7,7 sst, 8,6 st, 10,8 s, 11,8 st, 12,4 s, 14,4 sst, 16,0 ss, 17,0 m, 18,2 s, 19,6 m, 20,7 ss, 21,9 ss, 23,3 st, 24,2 s, 25,3 m, 26,9 s, 28,1 ss, 30,0 ss, 32,5 m, 33,6 ss, 35,6 ss, 36,5 s.

u) HSiCl₃py₂: siehe⁵.

v) $\text{Br}_4\text{Si}py_2$: 6,9 st, 8,3 s, 12,1 st, 14,0 st, 15,5 ss, 17,2 m, 18,8 m, 20,7 ss, 22,5 m, 24,6 m, 26,0 ss, 27,1 ss, 29,5 ss, 31,9 m.

w) $\text{J}_4\text{Si}py_4$: siehe⁵.

x) $\text{Cl}_2\text{SiJ}_2py_4$: siehe⁹.

y) $\text{Cl}_4\text{Si}(dipy)$, z) $\text{HSiCl}_3(dipy)$, α) $\text{Br}_4\text{Si}(dipy)$, β) $\text{J}_4\text{Si}(dipy)$, γ) $\text{Cl}_4\text{Si}(phen)$, δ) $\text{HSiCl}_3(phen)$, ϵ) $\text{Br}_4\text{Si}(phen)$ und ζ $\text{J}_4\text{Si}(phen)_2$ siehe jeweils bei¹.

⁹ U. Wannagat, K. Hensen und F. Vielberg, 67. Mitt. über SiN-Verbindungen, in Vorbereitung.