

Umsetzung von gemischten Siliciumhalogeniden und von Halogendisilanen mit Pyridin und 1,10-Phenanthrolin

Zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,
67. Mitt.^{1, 2}

Von

U. Wannagat³, K. Hensen und F. Vielberg⁴

Aus den Instituten für Anorganische Chemie der Technischen Hochschulen
Graz und Aachen

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 29. September 1967)

Die Reaktion gemischter Siliciumhalogenide mit Pyridin (= *py*) oder 1,10-Phenanthrolin (= *phen*) führte zu den Additionsverbindungen $\text{SiClBr}_3(\text{py})_2$, $\text{SiClBr}_3(\text{phen})$, $\text{SiCl}_3\text{Br}(\text{py})_2$, $\text{SiCl}_3\text{Br}(\text{phen})$, $\text{SiCl}_2\text{I}_2(\text{py})_4$, $\text{SiCl}_2\text{I}_2(\text{phen})$, $\text{SiCl}_3\text{I}(\text{py})_3$ und $\text{SiCl}_3\text{I}(\text{phen})$. Eine Dismutation der gemischten Siliciumhalogenide wurde dabei nicht beobachtet. Ihre Darstellung erfolgte durch Umsetzung von $\text{ClSi}(\text{Net}_2)_3$, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{Net}_2)_2$ und $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{Net}_2)$ (*et* = C_2H_5) mit HBr oder HI . Si_2Cl_6 reagierte mit 3 *py* zu $\text{SiCl}_4(\text{py})_2$ und $1/n [\text{SiCl}_2(\text{py})]_n$, Si_2Br_6 analog zu $\text{SiBr}_4(\text{py})_2$ und $1/n [\text{SiBr}_2(\text{py})]_n$, Si_3Cl_8 mit 4 *py* zu $\text{SiCl}_4(\text{py})_2$ und $2/n [\text{SiCl}_2(\text{py})]_n$.

The reactions of mixed silicon halogenides with pyridine (= *py*), or 1.10-phenanthroline (= *phen*) resulted in the addition compounds $\text{SiClBr}_3(\text{py})_2$, $\text{SiClBr}_3(\text{phen})$, $\text{SiCl}_3\text{Br}(\text{py})_2$, $\text{SiCl}_3\text{Br}(\text{phen})$, $\text{SiCl}_2\text{I}_2(\text{py})_4$, $\text{SiCl}_2\text{I}_2(\text{phen})$, $\text{SiCl}_3\text{I}(\text{py})_3$ and $\text{SiCl}_3\text{I}(\text{phen})$. Dismutation of the mixed silicon halogenides in

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

² Zugleich 7. Mitt. über Verbindungen von Nichtmetallhalogeniden mit Pyridin und seinen Homologen; 6. Mitt.: U. Wannagat, K. Hensen und P. Petesch, Mh. Chem. **98**, 1423 (1967).

³ Neue Anschrift: D-33 Braunschweig, Pockelsstr. 4, Inst. für Anorg. Chemie der Techn. Hochschule.

⁴ Mit Auszügen aus den Dissertationen F. Vielberg, Techn. Hochsch. Aachen 1956, und K. Hensen, T. H. Aachen 1962.

these reactions was not observed. Their preparation was achieved by cleaving of Si—N-bonds in $\text{ClSi}(\text{Net}_2)_3$, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{Net}_2)_2$ and $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{Net}_2)$ ($\text{et} = \text{C}_2\text{H}_5$) with HBr or HI. Si_2Cl_6 reacted with 3 *py* forming $\text{SiCl}_4(\text{py})_2$ and $1/n [\text{SiCl}_2(\text{py})]_n$. The analogous reaction of Si_2Br_6 resulted in $\text{SiBr}_4(\text{py})_2$ and $1/n [\text{SiBr}_2(\text{py})]_n$. Si_3Cl_8 and 4 *py* formed $\text{SiCl}_4(\text{py})_2$ and $2/n [\text{SiCl}_2(\text{py})]_n$.

Einführung

In Fortführung der Untersuchungen über die Additionsverbindungen von Siliciumhalogeniden mit N-Heterocyclen⁵ dehnten wir unsere Experimente auf gemischte Siliciumhalogenide und auf Halogendi- und -trisilane aus. So interessierte am Beispiel des Pyridins, das Verbindungen wie $\text{SiCl}_4(\text{py})_2$ und $\text{SiBr}_4(\text{py})_2$, aber auch $\text{SiJ}_4(\text{py})_4$ ergeben hatte, wieviele Pyridinmoleküle etwa Cl_3SiJ oder Cl_2SiJ_2 zu binden vermochten. Wir fragten uns weiterhin, ob das Si_2Cl_6 die Additionsverbindungen $(\text{py})\text{Cl}_3\text{Si—SiCl}_3(\text{py})$ oder etwa $(\text{py})_2\text{Cl}_3\text{Si—SiCl}_3(\text{py})_2$ bilden würde, oder ob gar die Umsetzung von Cl_2SiJ_2 mit *py* unter Dismutierung zu $\text{SiCl}_4(\text{py})_2$ und $\text{SiJ}_4(\text{py})_4$ verlaufen würde, zumal Versuche zur Darstellung gemischter Siliciumhalogenide nach $\text{Br}_4\text{Si}(\text{py})_2 + 2 \text{HCl}$ nicht zu 2 *py*HBr + Br_2SiCl_2 , sondern nur zu *py*HBr + SiCl_4 + SiBr_4 geführt hatten⁶.

Zur Darstellung gemischter Siliciumhalogenide

Von den zahlreichen bekannten Verfahren zur Darstellung gemischter Siliciumhalogenide:

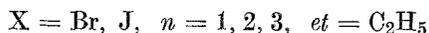
- Synthese aus den Elementen nach $\text{Si} + \text{X}_2 + \text{Y}_2 \rightarrow \text{X}_2\text{SiY}_2$.
- Äquilibrierungen nach $\text{SiX}_4 + \text{SiY}_4 \rightarrow 2 \text{X}_2\text{SiY}_2$.
- Dismutationen nach $2 \text{SiX}_n\text{Y}_{4-n} \rightarrow \text{SiX}_{n-a}\text{Y}_{4+a-n} + \text{SiX}_{n+a}\text{Y}_{4-a-n}$.
- Spaltungen von Si—Si-Bindungen durch Halogene nach $\text{X}_3\text{Si—SiX}_3 + \text{Y}_2 \rightarrow 2 \text{X}_3\text{SiY}$.
- Substitutionen nach $\text{SiX}_4 + \text{Y}_2 \rightarrow \text{SiX}_2\text{Y}_2 + \text{X}_2$ oder nach $\text{SiX}_4 + \text{Ely}_n \rightarrow \text{SiX}_2\text{Y}_2 + \text{ElX}_2\text{Y}_{n-2}$.
- Spaltungen von Si—S- oder Si—N-Bindungen nach $\text{Y}_3\text{Si—S-}$ bzw. $\text{Y}_3\text{Si—N} \langle + \text{HX} \rightarrow \text{Y}_3\text{SiX} + \text{H—S-}$ bzw. $\text{H—N} \langle$, erschien uns die letztere zur gezielten Darstellung von einzelnen gemischten Siliciumhalogeniden am geeignetsten, da in allen anderen Fällen stets Gemische von X_4Si , X_3SiY , X_2SiY_2 , XSiY_3 und SiY_4 auftraten, die nur schwer zu trennen waren.

Die Darstellung gemischter Siliciumhalogenide durch Umsetzung von Si—N-Bindungen mit Halogenwasserstoffen ist im Prinzip bereits auf

⁵ U. Wannagat mit K. Hensen, K. G. Knauff, P. Petesch, R. Schwarz, F. Vielberg und H. Voss, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 73 (1954); **291**, 310 (1957); Mh. Chem. **98**, 1407, 1415, 1423. (1967).

⁶ U. Wannagat, K. Hensen, P. Petesch, F. Vielberg und H. Voss, Mh. Chem. **99**, 438 (1968).

Ruff^{7, 8} zurückzuführen, in der Folge aber nur vereinzelt angewandt worden. Wir gingen von $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{Net}_2)$, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{Net}_2)_2$ und $\text{ClSi}(\text{Net}_2)_3$ aus⁹, die wir mit HBr und HJ spalteten:



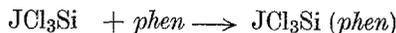
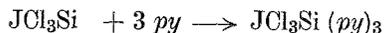
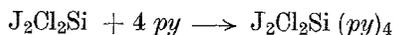
Dabei ließen sich Cl_3SiJ und Cl_2SiJ_2 in sehr reinem Zustand gewinnen. Brauchbar war diese Methode auch zur Gewinnung von ClSiJ_3 und ClSiBr_3 , weniger für Cl_2SiBr_2 und kaum für Cl_3SiBr . Es könnte jedoch sein, daß die Wahl geeigneterer Lösungsmittel in den letzteren Fällen zu besseren Ergebnissen führt.

Siliciumtrichloridbromid stellten wir für unsere Versuche deshalb nach $\text{SiBr}_4 + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Cl}_3\text{SiBr} + \text{AlBr}_3$ her.

Die Gewinnung des Si_2Cl_6 erfolgte durch Überleiten von Cl_2 über techn. CaSi_2 . Neben 60% SiCl_4 entstanden dabei etwa 35% an Si_2Cl_6 und 5% höhere Chlorsilane, aus denen sich einige ml an Si_3Cl_8 herausdestillieren ließen. Si_2Br_6 erhielten wir analog durch Überleiten eines mit Br_2 gesättigten N_2 -Stromes über CaSi_2 und nachfolgende Sublimation des neben SiBr_4 entstandenen festen braunen Nebenprodukts im CO_2 -Strom als rein weiße Verbindung mit den in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

Nachweis und Darstellung der Additionsverbindungen

Kalorimetrische Titrations hatten sich früher^{5 a} als wertvolles Hilfsmittel zur Erkennung der Adduktbildung zwischen Reaktionspartnern erwiesen, sofern die Reaktionen hinreichend exotherm abliefen. Diese Methode ließ sich nunmehr auch zum Nachweis der Addition von Pyridin und 1,10-Phenanthrolin an gemischte Siliciumhalogenide heranziehen. Bei fortlaufender portionsweiser Zugabe des N-Heterocyclus zum vorgelegten gemischten Siliciumhalogenid blieben Niederschlagsbildung und Erwärmung des Reaktionsmediums schlagartig nach Zugabe von 2, 3 bzw. 4 Äquivalenten ($\pm 10\%$) aus. Danach ließ sich Verbindungsbildung nach



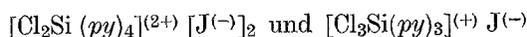
⁷ O. Ruff und C. Albert, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 53 (1905).

⁸ O. Ruff, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 3738 (1908).

⁹ H. Breederveld und A. J. Watermann, Research **5**, 537 (1952).



Während die sechs letzten der angeführten Verbindungen den Erwartungen entsprachen und daher nicht weiter untersucht wurden, schenken wir den beiden ersten ihrer Additionsverhältnisse wegen nähere Beachtung. Bis dahin war nur in der Verbindung $\text{J}_4\text{Si}(\text{py})_4$ ein Pyridinadditionsverhältnis > 2 aufgefunden worden^{5 a, 5 c}. In jüngerer Zeit wurden 1:4-Verhältnisse auch in den Addukten $\text{H}_2\text{Br}_2\text{Si}(\text{py})_4$, $\text{HBr}_3\text{Si}(\text{py})_4$, $\text{H}_2\text{J}_2\text{Si}(\text{py})_4$ und $\text{HJ}_3\text{Si}(\text{py})_4$ beobachtet¹⁰. Die Isolierung und Analyse der beiden Produkte $\text{J}_2\text{Cl}_2\text{Si}(\text{py})_4$ und $\text{JCl}_3\text{Si}(\text{py})_3$ bestätigte die aus den kalorimetrischen Titrationen hervorgehende Zusammensetzung. Es kann sich hierbei auch nicht um — etwa über $2 \text{J}_2\text{Cl}_2\text{Si} \longrightarrow \text{SiJ}_4 + \text{SiCl}_4$ und nachfolgende Umsetzung mit Pyridin entstandene — Gemische von Dismutationsprodukten gehandelt haben. In diesen Fällen hätte die Zusammensetzung der Niederschläge nicht $\text{J}_2\text{Cl}_2\text{Si}(\text{py})_4$ oder $\text{JCl}_3\text{Si}(\text{py})_3$, sondern $\text{J}_4\text{Si}(\text{py})_4/\text{Cl}_4\text{Si}(\text{py})_2$ [entsprechend „ $\text{J}_2\text{Cl}_2\text{Si}(\text{py})_3$ “] sowie $\text{J}_4\text{Si}(\text{py})_4/3 \text{SiCl}_4(\text{py})_2$ [entsprechend „ $\text{JCl}_3\text{Si}(\text{py})_{2,5}$ “] sein müssen. Eine *Debye*—*Scherrer*-Aufnahme von $\text{J}_2\text{Cl}_2\text{Si}(\text{py})_4$ zeigte ferner, daß das *Debyediagramm* dieser Verbindung eigenständig war und sich nicht aus den *Debyediagrammen* von $\text{J}_4\text{Si}(\text{py})_4$ und $\text{Cl}_4\text{Si}(\text{py})_2$ zusammensetzte (vgl. Abb. 1 in ^{5 e}). In Anlehnung an die Befunde von *Muetterties*¹¹ und von *Beattie*¹² ist als naheliegende Struktur für die beiden Addukte



anzunehmen.

Die Umsetzung von Halogendisilanen mit Pyridin

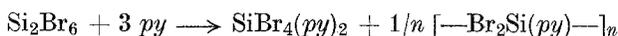
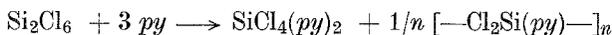
Im Hinblick auf die Umsetzungen der (gemischten) Siliciumhalogenide SiX_4 ($\text{X} = \text{Cl}$ und/oder Br) mit Pyridin und den hierbei stets zu beobachtenden Verbindungstypen $\text{SiX}_4(\text{py})_2$ interessierten uns auch die Additionsverhältnisse des Hexachlor- und des Hexabromdisilans mit Pyridin. Für den Fall einer in $\text{X}_4\text{Si}(\text{py})_2$ vorliegenden oktaedrischen Struktur mit *cis*-Stellung der Pyridin-Molekeln wäre für analoge X_6Si_2 -Addukte die Zusammensetzung $(\text{py})_2\text{X}_3\text{Si}—\text{SiX}_3(\text{py})_2$, bei *trans*-Stellung der *py*-Substituenten in $\text{X}_4\text{Si}(\text{py})_2$ jedoch eher $(\text{py})\text{X}_3\text{Si}—\text{SiX}_3(\text{py})$ zu erwarten

¹⁰ H. J. Campbell-Ferguson und E. A. V. Ebsworth, Chem. and Ind. **1965**, 301; J. Chem. Soc. [London] **A 1966**, 1508.

¹¹ E. L. Muetterties, J. Inorg. Nucl. Chem. **15**, 182 (1960).

¹² I. R. Beattie, T. Gilson, M. Webster, and G. P. McQuillan, J. Chem. Soc. [London] **1964**, 238.

gewesen. Das Experiment überraschte: bei molaren Ansatzverhältnissen von 1 Si_2X_6 zu 2,7—7 Pyridin hatten die Niederschläge jeweils die Zusammensetzung $\text{Si}_2\text{X}_6(\text{py})_3$. Von Si_3Cl_8 ausgehend war die entsprechende Zusammensetzung etwa $\text{Si}_3\text{Cl}_8(\text{py})_4$. Die Röntgendiagramme der erhaltenen Produkte entsprachen in allen Fällen denen von $\text{SiCl}_4(\text{py})_2$ bzw. von $\text{SiBr}_4(\text{py})_2$. Danach sind die folgenden Reaktionsabläufe am wahrscheinlichsten:



Eine Spaltung des Si_2Cl_6 in SiCl_4 und $1/n [\text{SiCl}_2]_n$ durch Erhitzen mit Trimethylamin und dessen Hydrochlorid war bereits *Wilkins*¹³ gelungen. Wir konnten daraufhin ähnliche Resultate mit Pyridiniumchlorid und mit Chinolin erzielen. Trichlorsilan, HSiCl_3 , ließ sich dagegen durch Erhitzen im Einschlußrohr bis zu 270° nicht in Chinolinhydrochlorid und $[\text{SiCl}_2]_n$ überführen. Die Darstellung eines röntgenamorphen $[-\text{Br}_2\text{Si}(\text{py})-]_n$ hatte *Schmeißer*¹⁴ mitgeteilt. Auch bei dem in einer unveröffentlichten Versuchsreihe von *R. Schwarz* und *P. Neumann*¹⁵ aus der Umsetzung von $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$ mit Pyridin erhaltenen „ $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}(\text{py})_{10}$ “ dürfte es sich um $[-\text{Cl}_2\text{Si}(\text{py})-]_n$ gehandelt haben. Zur Strukturaufklärung dieses $[-\text{Cl}_2\text{Si}(\text{py})-]_n$ haben wir keine weiteren Schritte mehr unternommen. Hingewiesen sei jedoch auf die ausführlichen Untersuchungen von *Urry* und Mitarbeitern¹⁶, wonach die aminkatalysierte Zersetzung von Si_2Cl_6 nicht zu $[\text{SiCl}_2]_n$, sondern zu definierten Verbindungen wie $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ oder $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ führen kann.

Experimenteller Teil

Apparatur

Die Darstellung und Isolierung der — ebenso in den vorangehenden wie nachfolgenden Mitteilungen — beschriebenen Additionsverbindungen erfolgte in der in Abb. 1 wiedergegebenen Apparatur.

Zu dem in der Reaktionsfalle A in — meist benzol. — Lösung vorgelegten Amin wurde das Siliciumhalogenid durch einen mit Gummischlauch (3) und Glasstopfen (4) gesicherten Tubus (2) mittels einer Nylon-Injektionsspritze zugegeben. Die Kappe (5) diente als zusätzliche Sicherung gegen das Eindringen von feuchter Luft durch den beim Einstich verletzten Schlauchverschluß. Das Reaktionsgemisch ließ sich mit Hilfe des Kühlers (7) unter

¹³ *C. J. Wilkins*, J. Chem. Soc. [London] **1953**, 3409.

¹⁴ *M. Schmeißer* und *M. Schwarzmann*, Z. Naturforsch. **11 b**, 278 (1956).

¹⁵ *P. Neumann*, Staatsexamensarbeit Univ. Königsberg (Pr.) 1944.

¹⁶ *G. Urry* mit *A. Kaczmarczyk*, *M. M. Millard* und *J. W. Nuss*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 751 (1960); J. Inorg. Nucl. Chem. **17**, 186 (1961); **26**, 409, 415, 421, 427, 435 (1964).

Rückfluß erwärmen und durch über (6) eingeleiteten trockenen Stickstoff rühren. Nach beendeter Umsetzung gelangte die Aufschlämmung des Niederschlags durch Schwenken des Apparaturteiles A um Schliff (1) in den Teil B und wurde dort über die Fritte (8) vom Lösungsmittel bei geöffnetem Hahn (9) getrennt. Durch Evakuieren der Apparatur über (11) sammelte sich das Lösungsmittel in (10). Nach Wechslen der Vorlage (10) wurde die Substanz

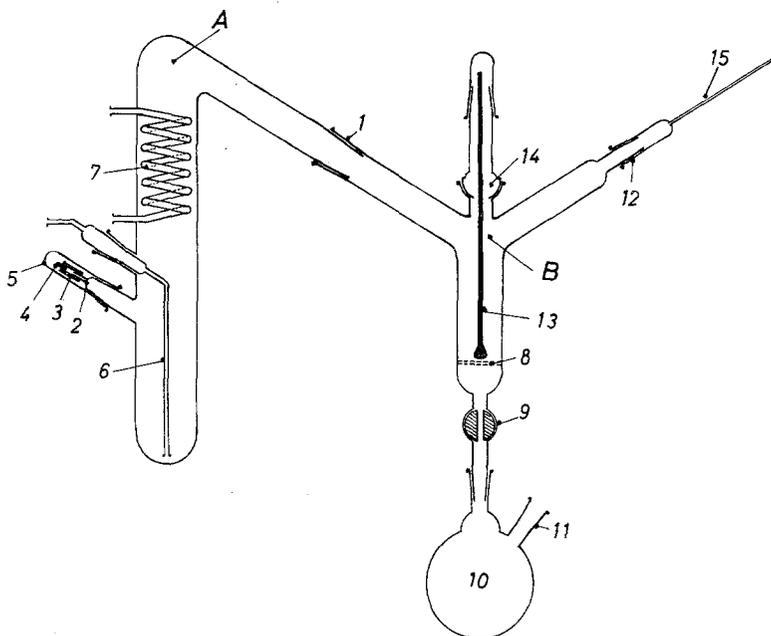


Abb. 1. Apparatur zur Darstellung der Siliciumtetrahalogenid-Addukte

im Vak. von anhaftendem Lösungsmittel befreit, mit dem über den Kugelschliff (14) beweglichen Pistill (13) zerrieben und nach Schwenken des Apparaturteiles B über (12) in die vorbereiteten Ampullen bzw. Markröhrchen abgefüllt.

Siliciumdichloriddijodid · 4 Pyridin und Siliciumtrichloridjodid · 3 Pyridin

fielen in der Apparatur der Abb. 1 beim Einspritzen der äquiv. Menge Pyridin zur benzol. Lösung von SiCl_2J_2 bzw. von SiCl_3J unter Wärmeentwicklung als feuchtigkeitsempfindliche, gelb gefärbte Niederschläge aus. Ermittelt wurden die folgenden analytischen Werte: für $\text{SiCl}_2\text{J}_2(\text{py})_4$ %C ber. 35,87, gef. 35,74, 35,67; %H ber. 3,01, gef. 3,11, 3,13; %O ber. 10,59, gef. 10,73, 10,77; %J ber. 37,93, gef. 37,21, 37,16; für $\text{SiCl}_3\text{J}(\text{py})_3$ %C ber. 36,13, gef. 35,34, 35,41; %H ber. 3,03, gef. 3,01, 3,01; %Cl ber. 21,33, gef. 21,28, 21,09; %J ber. 25,45, gef. 25,16, 25,15.

Umsetzung der Halogendisilane mit Pyridin

Bei der Zugabe von 4 g Pyridin zu 5 g (2 g) Si_2Cl_6 in Benzol fiel in der Apparatur der Abb. 1 unter starker Wärmeentwicklung eine gelb getönte

Substanz, die sich beim Waschen mit Benzol langsam weglöste. Die Ausb. betragen 6,5 bzw. 2,5 g. Das Reaktionsprodukt zersetzte sich langsam an der Luft und begann ab 130° teilweise zu sublimieren. Analyse: [ber. Werte für „ $\text{Si}_2\text{Cl}_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$ “] %Si gef. 11,01, 11,04, ber. 11,09; %Cl gef. 42,51, 42,09, ber. 42,03; %N gef. 7,96, ber. 8,30; %Pyridin (nach 5 a) gef. 45,7, ber. 46,9.

Das aus einer analogen Umsetzung von 3,7 g (0,01 Mol) Si_3Cl_8 mit 7,1 g (0,09 Mol) Pyridin ausfallende Reaktionsprodukt ergab an analytischen Werten [ber. auf „ $\text{Si}_3\text{Cl}_8(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$ “] %Si gef. 11,92, ber. 11,29; %Cl gef. 42,42, 42,11, ber. 41,46; %Pyridin gef. 44,8, ber. 46,2. Die *Debyediagramme* aller dieser Produkte waren identisch mit dem von SiCl_4 (*py*)₂.

Bei der Zugabe von 2 g Pyridin zu 1,8 g Si_2Br_6 in Benzol entstand in analoger Reaktion unter Wärmeentwicklung ein schwach gelbes, an der Luft stark rauchendes, oberhalb 150° teilweise sublimierendes Produkt (1,7 g), dessen *Debyediagramm* mit dem des SiBr_4 (*py*)₂ identisch war und folgende Analysen zeigte [ber. für „ $\text{Si}_2\text{Br}_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$ “] %Si gef. 7,26, ber. 7,19; %Br gef. 61,62, 61,56, ber. 62,04; %Pyridin gef. 30,1, ber. 30,7.

Zur Darstellung gemischter Halogensilane über Aminosilane

Siliciumtrichloridjodid

Es wurden 0,4 Mol HJ im N_2 -Strom in eine Lösung von 41,2 g (0,2 Mol) Diäthylaminotrichlorsilan in 500 ml *P* \ddot{A} (30/50°) unter Eiskühlung und Röhren eingeleitet, das ausgefallene Diäthylammoniumjodid filtriert, der *P* \ddot{A} über eine gekühlte Kolonne abdestilliert und der Rückstand unter Zusatz von etwas Cu-Pulver fraktioniert destilliert. Es entstanden 35 g (67%) SiCl_3J vom Sdp. 112—114° (Lit.¹⁷ 113—114°).

Siliciumdichloriddijodid

Die analog aus 49 g (0,2 Mol) Bis-[diäthylamino]-dichlorsilan in 750 ml *P* \ddot{A} mit 112 g HJ (10% Überschuß) erhaltenen 53 g (75%) SiCl_2J_2 vom Sdp. 27—30°/3—4 Torr verfärbten sich ähnlich wie SiCl_3J bei Einwirkung von Licht oder Luftfeuchtigkeit unter J_2 -Abscheidung.

Siliciumchloridtrijodid

Reaktionsführung analog aus 69 g (0,2 Mol) Tris-[diäthylamino]-chlorsilan in 750 ml Benzol mit 173 g HJ. Neben einer zwischen 63 und 69°/2 Torr siedenden Fraktion (27 g; ca. 30%), deren Analyse angenähert SiClJ_3 (Reinheitsgrad ca. 90%) entsprach, hatten sich große Mengen an SiJ_4 gebildet.

Siliciumchloridtribromid

Analog aus 69 g Tris-[diäthylamino]-chlorsilan in 750 ml *P* \ddot{A} mit überschüss. HBr; das in einer Ausb. von 40% mit Sdp.₅₂ 54—56° entstehende Reaktionsprodukt entsprach der Analyse nach SiClBr_3 mit einem Reinheitsgrad von ca. 90—95%.

Siliciumdichloriddibromid

Analog aus 54 g Bis-[diäthylamino]-dichlorsilan in *P* \ddot{A} mit HBr. Die frakt. Destillation des Reaktionsprodukts führte u. a. zu 5 g einer Fraktion vom Sdp.₇₀ 34—38°, deren Analysenwerte mit denen von SiCl_2Br_2 (%Br gef. 61,8, ber. 61,75; %Cl gef. 27,7, ber. 27,4) gut übereinstimmten.

¹⁷ G. S. Forbes und H. H. Anderson, J. Amer. chem. Soc. **66**, 931 (1944).