

Einige Reaktionen der Siliciumtetrahalogenid—Pyridin-Additionsverbindungen

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

Von

U. Wannagat³, K. Hensen, P. Petesch, F. Vielberg und H. Voß⁴

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

(Eingegangen am 29. September 1967)

Siliciumtetrahalogenid—Pyridin-Addukte reagieren mit Halogenwasserstoffen schon bei Raumtemp. unter Pyridin-Übertragung (vgl. Rk. 1) und, bei positiverem Halogen am Silicium, unter gleichzeitigem Halogenaustausch (vgl. Rk. 2). Analoge Austauschreaktionen finden zwischen Siliciumhalogeniden und Pyridiniumhalogeniden statt (vgl. Rk. 3). Gemischte Siliciumhalogenide ließen sich auf diesem Wege nicht darstellen; die Dismutationsneigung gemischter Siliciumhalogenide wird durch Anwesenheit von Pyridinium-Ionen offensichtlich verstärkt. Gegenüber SO_2 , SO_3 , NH_3 oder H_2S zeigen die Additionsverbindungen eine etwas größere Reaktionsbereitschaft als die freien Siliciumhalogenide.

The silicontetrahalogenide-pyridine addition compounds react with hydrogen halogenides at room temperature according equation (1), in case of more positive halogen atoms on silicon with simultaneous exchange of the halogen atoms (equ. 2). Analogous exchange reactions are to be observed between silicon halogenides and pyridinium halogenides (equ. 3). It was not possible to prepare

¹ 67. Mitt.: U. Wannagat, K. Hensen und F. Vielberg, Mh. Chem. **99**, 431, (1968).

² Zugleich 8. Mitt. über Verbindungen von Nichtmetallhalogeniden mit Pyridin und seinen Homologen; 7. Mitt. vgl. ¹.

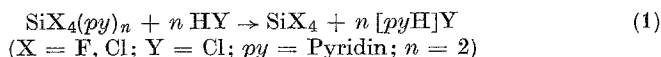
³ Neue Anschrift: D-33 Braunschweig, Pockelsstr. 4, Inst. für Anorg. Chem. der Techn. Hochschule Braunschweig.

⁴ Mit Auszügen aus den Dissertationen H. Voß, F. Vielberg und K. Hensen, Techn. Hochschule Aachen 1954 bzw. 1956 bzw. 1962, und der Diplomarbeit P. Petesch, Techn. Hochschule Aachen 1958.

mixed silicon halogenides by this method. The addition compounds seem to react with SO₂, SO₃, NH₃ and H₂S somewhat easier than the free silicon halogenides.

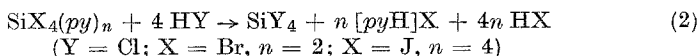
Die Reaktion der Siliciumhalogenide mit Pyridin ist stark exotherm^{5, 6} und beim Zusammengeben der ungelösten Komponenten von einem knatternden und zischenden Geräusch begleitet: Kennzeichen für eine relativ starke Bindung des Pyridins an das Siliciumhalogenid. Wir suchten — neben den thermodynamischen Werten⁵ — einen Maßstab für die Bindungsfestigkeit des Pyridins auch durch Umsetzung der Additionsprodukte mit solchen Verbindungen zu erhalten, die mit Pyridin selbst lebhaft reagieren, wie etwa Halogenwasserstoffe oder Schwefeltrioxid.

Erwartet wurden Reaktionen nach

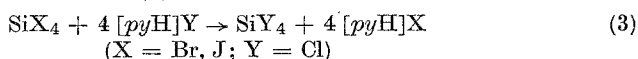


Suspendiert man das Additionsprodukt in Benzol und leitet Chlorwasserstoff ein, so setzt sich unter mäßigem Erwärmen bald ein Öl ab, das schließlich kristallisiert und sich als Pyridiniumchlorid erweist. In der benzolischen Lösung findet sich das Siliciumhalogenid. Für SiF₄(py)₂, SiCl₄(py)₂ und HCl ließ sich so Gl. (1) tatsächlich realisieren.

Dagegen überraschten die Umsetzungen mit SiBr₄(py)₂, SiJ₄(py)₄ und HCl: hier lag als Pyridiniumhalogenid [pyH]Br oder [pyH]J vor; in der benzolischen Lösung befand sich jeweils nur Siliciumtetrachlorid. Die Reaktionen waren unter gleichzeitigem Halogenaustausch abgelaufen:



Die Austauschreaktion der Gl. (2) ließ sich, sofern das Halogen Y elektronegativer als das Halogen X war, in zwei Teilschritte zerlegen: eine vorangehende Reaktion nach (1) und die Weiterreaktion nach



Dieser Teilschritt konnte leicht überprüft und bewiesen werden. So zeigte sich keinerlei Umsetzung zwischen SiF₄ und [pyH]Cl; SiBr₄ und SiJ₄ dagegen reagierten mit [pyH]Cl in Chloroform rasch im Sinne der Gl. (3). Völlig analog verlief eine Reaktion zwischen Siliciumtetrajodid und Chinoliniumchlorid. Da die Siliciumhalogenide mit Chinolin keine stabilen Additionsverbindungen bilden^{7, 8}, scheiden an das Siliciumhalogenid ge-

⁵ U. Wannagat, F. Vielberg und H. Voß, unveröffentlicht; vgl. ⁴, sowie *Angew. Chem.* **69**, 516 (1957).

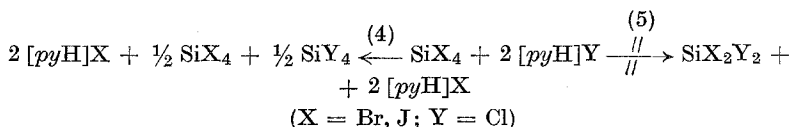
⁶ J. M. Müller und M. Onyschuk, *Proc. Chem. Soc. [London]* **1964**, 290; *J. Chem. Soc. [London]* **A 1967**, 1132.

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

⁸ U. Wannagat, K. Hensen und P. Petesch, *Mh. Chem.* **98**, 1407 (1967).

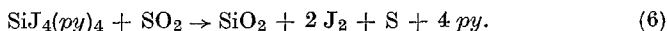
bundene N-Heterocyclen — und sei es nur teilweise innerhalb einer Gleichgewichtsreaktion $\text{SiX}_4 + n [\text{pyH}]Y \rightleftharpoons \text{SiX}_4 (\text{py})_n + n \text{HY}$ —, als Katalysatoren für den Halogenaustausch weitgehend aus. Hierfür scheint eher das Proton in der Onium-Struktur der N-Heterocyclen verantwortlich zu sein. Als treibendes Moment für den Halogenaustausch sind die stark differierenden Bildungswärmen für die Siliciumhalogenide anzusehen.

Die bei Raumtemperatur leicht nach Gl. (3) ablaufenden Reaktionen ließen eine einfache Darstellung gemischter Siliciumhalogenide erhoffen, etwa im Sinne von Gl. (5). In beiden untersuchten Fällen wurde aber

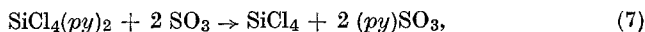


jeweils nur ein Gemisch der beiden ungemischten Siliciumhalogenide entsprechend Rk. (4) erhalten. Anscheinend reagieren erste gebildete SiX_3Y -Molekeln wesentlich schneller als noch vorhandene SiX_4 -Molekeln mit $[\text{pyH}]Y$ weiter. Auch die Umsetzung der Additionsverbindung $\text{SiCl}_2\text{Br}_2 (\text{py})_2$ mit Bromwasserstoff zeigte bei der Aufarbeitung stärkere Anzeichen einer Dismutation nach $\text{SiCl}_2\text{Br}_2 (\text{py})_2 + 2 \text{HBr} \rightarrow \frac{1}{2} \cdot \text{SiCl}_4 + \frac{1}{2} \text{SiBr}_4 + 2 [\text{pyH}]\text{Br}$, so daß Pyridiniumionen ganz allgemein die Dismutierung gemischter Siliciumhalogenide zu beschleunigen scheinen.

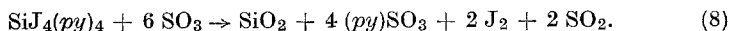
Die erhöhte Reaktionsbereitschaft der Siliciumhalogenid—Pyridin-Additionsprodukte zeigte sich auch in Reaktionen mit einigen anderen anorganischen Verbindungen. Zwar wirkt flüss. Schwefeldioxid auf $\text{SiCl}_4 (\text{py})_2$ nicht ein, wohl aber auf $\text{SiJ}_4 (\text{py})_4$. Die Umsetzung verläuft überwiegend nach



Schwefeltrioxid reagiert mit $\text{SiCl}_4 (\text{py})_2$, wie erwartet, nach

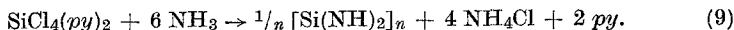


mit $\text{SiJ}_4 (\text{py})_4$ jedoch wieder unter gleichzeitiger Sprengung der Si—J-Bindungen, im wesentlichen nach

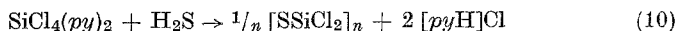


Schon freies SiJ_4 wird von SO_3 weitgehend unter Bildung von SiO_2 , J_2 und SO_2 zersetzt, ebenso allerdings auch von SO_2 .

Ammoniak reagiert mit $\text{SiCl}_4 (\text{py})_2$ nicht nur unter Substitution der Cl-Atome, sondern drängt gleichzeitig das Pyridin aus seiner Bindung heraus:

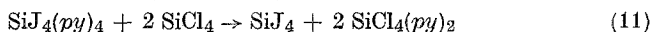


Schwefelwasserstoff setzt sich in flüssigem Zustand nicht um, reagiert beim Durchleiten durch eine Suspension von SiCl₄(py)₂ in Chloroform jedoch bereits bei Raumtemperatur nach



Der Austausch von Halogenatomen am Si gegen sulfidisches S mit H₂S oder gegen ein anderes Halogen mit Halogenwasserstoffen läuft erst bei Temperaturen von einigen hundert Grad ab. Eine amin-katalysierte Substitution von Halogenid gegen Sulfid am Si-Atom hatte bereits *Etienne*⁹ beobachtet.

Obwohl sich aus den gemessenen Bildungswärmen⁵ für SiCl₄(py)₂ eine wesentlich stabilere Si—N-Bindung als für SiJ₄(py)₄ ableiten lassen sollte, verläuft eine Umsetzung nach



in siedender benzolischer Suspension nur zögernd. Nach 1 Stunde liegt der Hauptteil des SiJ₄(py)₄ unverändert vor und erst nach 4 Stdn. dominiert im Reaktionsgemisch das SiCl₄(py)₂.

Experimenteller Teil

Umsetzung der Siliciumhalogenid—Pyridin-Addukte mit HCl

Es wurde das in der Apparatur der Abb. 1 der vorangehenden Mitteilung¹ dargestellte Siliciumtetrahalogenid—Pyridin-Addukt in den Teil A der Apparatur zurückgeführt, in Benzol suspendiert, und über P₄O₁₀ getrockneter Chlorwasserstoff langsam eingeleitet. Unter mäßiger Wärmeentwicklung löste sich der Niederschlag langsam auf. Auf dem Boden des Gefäßes setzte sich ein Öl ab, das mit der Zeit durchkristallisierte. Die benzol. Lösung wurde mit Wasser zersetzt und auf SiO₂ und Halogenid-Ionen geprüft. Von SiF₄(py)₂ ausgehend entwich im Gasstrom SiF₄. Die Umsetzung von SiCl₄(py)₂, SiBr₄(py)₂ und SiJ₄(py)₄ ergab in der benzol. Lösung stets nur Chlorid. Der kristalline Niederschlag bestand von SiF₄(py)₂ und SiCl₄(py)₂ ausgehend aus chloroformlöslichem Pyridiniumchlorid (% Cl ber. 30,7, gef. 30,9 bzw. 30,6), bei SiBr₄(py)₂ aus Pyridiniumbromid (löslich in CHCl₃, Schmp. etwa 205° [Zers.], % Br ber. 49,9, gef. 48,5), bei SiJ₄(py)₄ aus Pyridiniumjodid (Zers. > 200°; % J ber. 61,3, gef. 58,8). Eine weitere Kontrolle der gebildeten Pyridiniumhalogenide erfolgte über den Vergleich der Röntgendiagramme.

Umsetzung der Siliciumhalogenide mit Pyridiniumhalogeniden

Gibt man zu einer konz. Lösung von Pyridiniumchlorid in CHCl₃ Siliciumtetrachlorid, so fällt unverändertes Pyridiniumchlorid wieder aus; ein [pyH]₂[SiCl₆] bildete sich nicht.

Auf Zusatz einer äquivalenten (= 1:4) Menge SiBr₄ (1,01 g) zur Pyridiniumchloridlösung (1,343 g) in CHCl₃ fällt nach Zugabe von Benzol Pyridiniumbromid (Ausb. 90%, Schmp. 210° [Lit. 213°], % Br gef. 49,9). Mit

⁹ Y. *Etienne*, Bull. Soc. Chim. France **1953**, 791.

SiJ₄ (0,981 g) und [pyH]Cl (0,846 g), beide in CHCl₃ gelöst, fällt direkt chloroformunlösliches, kristallines Pyridiniumjodid (% J gef. 61,2; % N ber. 6,8, gef. 6,7); 1,482 g [81%]). Mit Chinoliniumchlorid in CHCl₃ bildet sich analog Chinoliniumjodid (% J ber. 49,4, gef. 46,8; % N ber. 5,45, gef. 4,20). Bei Zersetzung der Lösungen mit Wasser und anschließender potentiometrischer Titration der Halogenidionen konnte Cl⁻ in einer Gesamtausbeute von 80 bis 90%, daneben aber kein Br⁻ bzw. J⁻ nachgewiesen werden.

Die Umsetzung von SiJ₄ (11,1 g) mit [pyH]Cl (4,8 g) in CHCl₃ im Verhältnis 1:2 ergab wieder nur [pyH]J als Niederschlag, der durch Versetzen mit Benzol quantit. gefällt und dann filtriert wurde. Die Destillation der Lösung führte zu einer Hauptfraktion bei 65°; sie bestand aus SiCl₄ (Sdp. 58°) und CHCl₃ (Sdp. 61°). Bei 15 Torr wurde dann das Benzol abgezogen. Als Rückstand verblieben 5,1 g einer festen Masse, deren Analyse das Atomverhältnis Si:J = 1:4,2 aufzeigte. Nahezu 50% des eingesetzten SiJ₂ blieb also unverändert, die andere Hälfte hatte sich quantitativ in SiCl₄ umgewandelt.

Bei einer analogen 1:2-Umsetzung von 21,6 g SiBr₄ mit 14,4 g [pyH]Cl unter starkem Rühren und tropfenweiser Zugabe des [pyH]Cl fiel die erwartete Menge an [pyH]Br an; die Destillation ergab Siedebereiche bei 57—66° (sehr viel Cl⁻, sehr wenig Br⁻) und bei 150° (nur Br⁻). Es hatten sich danach nur SiCl₄ (Sdp. 58°) und SiBr₄ (Sdp. 153°), aber kein SiCl₂Br₂ (Sdp. 104°) gebildet.

Über SiBr₄ und AlCl₃ dargestelltes SiCl₂Br₂ (54 g; Sdp. 35—38°/67 Torr) wurde daraufhin in 500 ml P \ddot{A} gelöst und bei —78° tropfenweise mit Pyridin versetzt. Das SiCl₂Br₂(py)₂ fiel sofort aus. Es wurde anschließend in der P \ddot{A} -Suspension durch Einleiten von 93 g trockenem HBr wieder unter [pyH]Br-Bildung zersetzt. Nach Erwärmen wurde vom Niederschlag filtriert und das Lösungsmittel im Vak. abgezogen. Die anschließende Destillation bei 64 Torr ergab bei ca. 35° nur noch 13 g an SiCl₂Br₂; im Rückstand verblieben 10 g, überwiegend SiBr₄ (Br⁻: Cl⁻ = 3,7:1). Das entstandene SiCl₄ und auch beträchtliche Anteile der übrigen gemischten Siliciumhalogenide waren mit dem P \ddot{A} abgedampft. Die Ergebnisse zeigten dennoch einen starken Dismutationseinfluß der Pyridiniumionen selbst unterhalb 0°. Kontrollversuche ergaben allerdings, daß selbst „reines“ SiCl₂Br₂ bei wiederholter Destillation in unseren Apparaturen in Br-reichere und -ärmere Fraktionen dismutierte.