

ÜBER EINIGE HETEROCYCLISCHE RINGSYSTEME DER SILICIUM CHEMIE

VON J. GOUBEAU

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule,
Stuttgart, West Germany*

Die Chemie des Siliciums ist zu einem grossen Teil eine Chemie von Hochpolymeren und damit eine Chemie der Ketten und Ringe. In seltenen Fällen, wie in den Siloxenen bildet Silicium selbst Ringe. Besonders zahlreich und wichtig sind Ringsysteme des Siliciums mit den Heteroatomen Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor. Bedingt durch eine starke Variation der Ringglieder und ihrer Anordnung ergibt sich eine Vielfalt von verschiedenen Ringsystemen, wie in zahlreichen Vorträgen bereits in Erscheinung getreten ist. Im Rahmen meines Vortrages möchte ich nicht diese Vielfalt besprechen, sondern über einige Versuche am Stuttgarter Institut berichten, bei denen wir Ringbildung beobachteten.

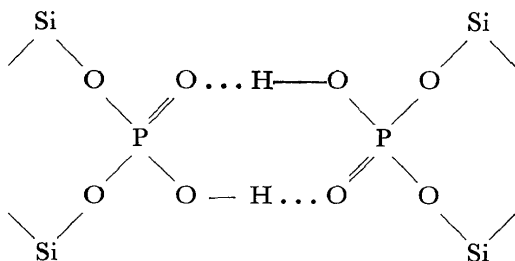
Vor einigen Jahren hatten wir uns mit der Silicophosphorsäure beschäftigt¹, einer Verbindung, die bei der Umsetzung von Phosphorsäure mit Silicium dioxid erhalten wird. Ihre auffälligste Eigenschaft ist ihre Kristallinität. Auf chemischem Wege gelang uns die Darstellung verschiedener Derivate der Silicophosphorsäure, die sich durch die Formel $\text{SiO}_4(\text{POX})_2$ darstellen lassen mit $\text{X} = \text{H}, \text{D}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cl}$. Diese Ergebnisse sprachen für ein starkes Ordnungsprinzip beim Aufbau dieser Verbindungen.

Aus den i.r.-Spektren und einigen anderen Eigenschaften folgerten wir, dass ein dreifaches Ordnungsprinzip bei der Silicophosphorsäure vorliegt.

1. Kieselsäure und Phosphorsäure treten zusammen unter Bildung von Achtringen der Zusammensetzung $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_4$.

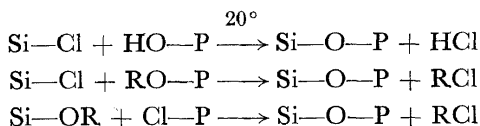
2. Diese Achtringe sind spiranartig über Siliciumatome miteinander zu Ketten verbunden.

3. Diese Ketten sind über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft, wodurch ein weiteres Ringsystem entsteht.



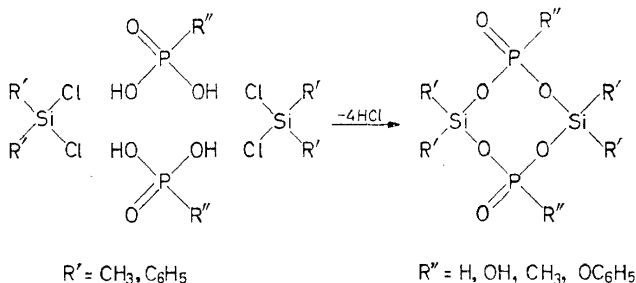
Wenn diese Schlußfolgerungen richtig sind, so konnte auf eine besondere Stabilität dieser Ringe und ihrer Verknüpfung geschlossen werden, die sich auch bei anderen Reaktionen bemerkbar machen musste. Wir versuchten

deshalb die einzelnen Bauprinzipien für sich allein durchzuführen. Dazu mussten wir einfachere Silicium-Phosphorverbindungen synthetisieren, wobei wir Umsetzungen folgender Art benutzen:



Diese bieten den Vorteil, daß sie teilweise schon bei Zimmertemperatur ablaufen, meistens aber nicht höhere Temperaturen als 100 bis 150° benötigen.

Durch die Umsetzung von bifunktionellen Silicium- und Phosphorverbindungen im Verhältnis 1 : 1 gelang in einfacher Weise die Darstellung verschiedener Derivate des Achtringes $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_4$ in gutter Ausbeute² nach folgendem Schema:

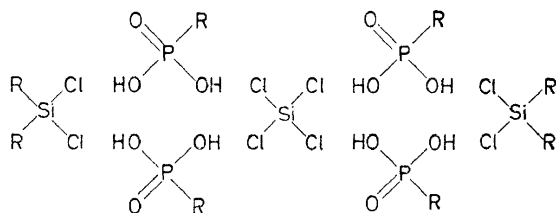


Die Verbindungen—teilweise flüssig, teilweise fest, mit auffallend grossen Intervallen des Schmelzpunktes (10°)—verwandeln sich beim längeren Erhitzen, vor allem in Gegenwart von etwas Wasser in Ketten oder höhere Ringe. Dieses Verhalten ist bei den einzelnen Verbindungen abgestuft. Infolge dieser Erscheinungen beträgt dann auch die Rekristallisation nach dem Schmelzen mehrere Stunden. Dies spricht für eine mit der Temperatur abnehmende Stabilität des Achtringes, die sich auch bei allen Darstellungsverfahren bemerkbar machte. Die Molekulargewichte entsprachen in allen Fällen dem einfachen Achtring. Diese Ergebnisse können als Beweis für das erste Bauprinzip der Silicophosphorsäure angesehen werden.

Nachdem wir auf diese Weise Kenntnis des einfachen Achtringes erhalten hatten, versuchten wir die Synthese der einfachsten Verbindungen mit zwei spiranartig verknüpften Achtringen³. Dazu beschränkten wir zwei Wege.

Bei der Umsetzung von bifunktionellen Phosphorverbindungen mit SiCl_4 erhält man Ketten von spiranartig miteinander verknüpften Achtringen. Bei der Umsetzung mit bifunktionellen Siliciumverbindungen erhält man das Monomere. Diese wirken demnach wie ein Kettenstopper. Wir versuchten deshalb die Umsetzung einer bifunktionellen Phosphorverbindung mit einem Gemisch von SiCl_4 und SiCl_2R_2 . Das ideale Verhältnis wäre 1 : 2 nach folgendem Schema:

ÜBER EINIGE HETEROCYCLISCHE RINGSYSTEME DER SILICIUM CHEMIE



Nun ist aber von Hydrolysereaktionen her bekannt, daß SiCl_4 rascher reagiert als Verbindungen mit weniger Chloratomen. Aus diesem Grunde variierten wir das Verhältnis von 1 : 3 bis 1 : 5. In allen Fällen erhielten wir trotz des Überschusses an Dichlorsilan unlösliche, hochpolymere Produkte. Das immer sehr zähe Reaktionsprodukt wurde mit siedendem Benzol extrahiert, wobei die hochpolymeren Bestandteile zurückblieben. Durch fraktionierte Fällung der heissen Benzollösung mit Petroläther konnten die löslichen Produkte getrennt werden. Neben dem schon bekannten monomeren Achtring konnte noch eine Fraktion gewonnen werden, die nach Molekulargewicht und Analyse dem gesuchten Bicyclus ungefähr entsprach.

Theorie: Si 7,8% P 11,5% Mol.Gew. : 1080
 Gefunden: Si 7,2% P 12,5% Mol.Gew. : 1230

Die Verteilung der verschiedenen Produkte mit der Variation des Verhältnisses zeigt *Tabelle 1*.

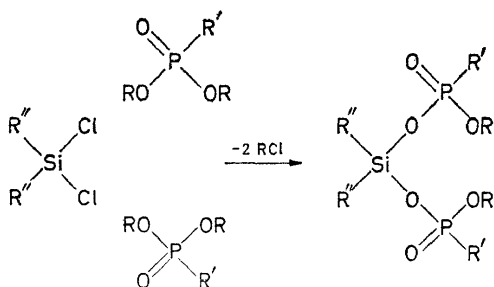
Tabelle 1

Verhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{R}_2\text{SiCl}_2$	1 : 3	1 : 4	1 : 5
Einzelring (monomer)	25%	34%	41%
Spiranring (~ dimer)	12%	18%	22%
Höherpolymere (unlöslich)	60%	38%	25%

Die Versuche zeigen, daß die Reaktion im gewünschten Sinne abläuft. Sie zeigen aber auch, daß mit einer maximalen Ausbeute von ~ 25% an Dimeren zu rechnen ist.

Da bei diesem Verfahren immer mit der gleichzeitigen Bildung von weiteren Produkten zu rechnen ist, deren Abtrennung mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, so versuchten wir die Synthese in einzelnen Schritten durchzuführen. Zu diesem Zwecke setzten wir bifunktionelle Siliciumverbindungen mit bifunktionellen Phosphorverbindungen im Verhältnis 1 : 2 um. Wir erhielten die erwartete Abspaltung von HCl und RCl und konnten aus den Reaktionsprodukten durch Umkristallisieren, meistens aus Benzol, die gesuchten Verbindungen in Ausbeuten von ungefähr 50% erhalten.

VON J. GOUBEAU

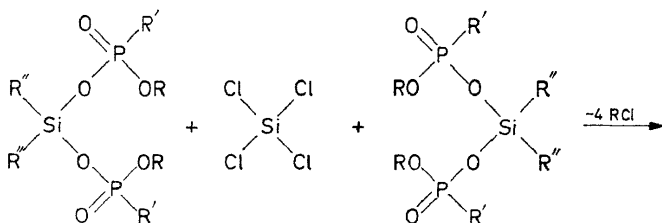


R=H, R'=O, R''=CH₃; Fp. 112–116°; Mol.Gew. 447 (404)

R=H, R'=CH₃, R''=CH₃; Fp. 92–96°; Mol.Gew. 281 (248)

R=CH₃, R'=CH₃, R''=CH₃; flüssig; Mol.Gew. 310 (276)

Verbindungen dieses Typs wurden nun mit SiCl₄ im Verhältnis 2 : 1, wiederum ohne Lösungsmittel umgesetzt. Auch hier wurden die erwarteten Mengen von RCl in Freiheit gesetzt. Die farblosen zähen Reaktionsprodukte wurden durch Behandeln mit Benzol kristallin. Analysenzahlen und Molekulargewichte entsprachen dem Bicyclus.



R=H, R'=OC₆H₅, R''=CH₃; Fp. 147–154°; Mol.Gew. 942 (884)

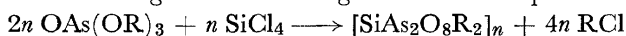
R=H, R'=CH₃, R''=CH₃; Fp. 118–125°; Mol.Gew. 597 (520)

R=CH₃, R'=CH₃, R''=CH₃; Fp. 12°; Mol.Gew. 590 (520)

Eine Darstellung von mehr als zwei Ringen wird zur Zeit versucht, konnte aber noch nicht zu Ende geführt werden. Trotzdem sehen wir in den bisherigen Versuchen bereits eine Bestätigung des zweiten Bauprinzips für die Silicophosphorsäure.

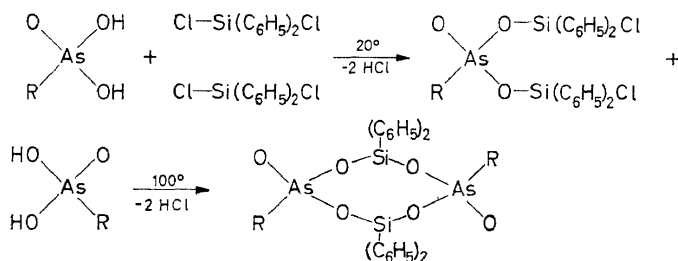
Eine Bestätigung des dritten Bauprinzips erbrachte die Bis-Dimethylsilylphosphorsäure, die aus Ortho-Phosphorsäure und Dimethylchlorsilan erhalten wurde². Die Verbindung fällt zunächst ätherlöslich und flüssig an. Nach einiger Zeit wird sie kristallin und unlöslich. Die wesentliche Änderung im I.R.-Spektrum betrifft die Lage der OH-Schwingungen. Im flüssigen Zustand liegen die Maxima der beiden breiten Banden bei 2300 und 2950 cm⁻¹, in der festen Verbindung sinken sie auf die tiefen Werte von 2265 und 2450 cm⁻¹ ab. Die beiden Banden liegen noch niedriger als in der Silicophosphorsäure, woraus auf besonders starke und symmetrische Wasserstoffbindungen geschlossen werden kann. Die feste Säure gibt ein sehr gut ausgeprägtes, linienreiches Debyeogramm. Die Eigenschaften dieser Verbindung dürfen als eine Bestätigung des dritten Bauprinzips der Silicophosphorsäure angesehen werden.

Diese Ergebnisse legten die Untersuchung nahe, ob auch das im Periodensystem dem Phosphor benachbarte Arsen zu ähnlichen Ringbildungen fähig ist⁴. Da die Arsensäure $\text{AsO}_4\text{H}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ bei längerem Erhitzen über 100° in $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ übergeht, erschien es nicht ratsam, die Darstellung der Silicoarsensäure durch Erhitzen von Arsensäure und Kieselsäure als Testreaktion zu benutzen. Wir untersuchten deshalb zuerst die Umsetzung von Trialkylarsenaten mit SiCl_4 , da die analoge Umsetzung mit Phosphorsäureestern in sehr glatter Reaktion zu den Estern der Silicophosphorsäure führte. Die Umsetzung von Methyl- und Äthylarsenat in siedendem Diisopropyläther lieferte Substanzen, die Silicium und Arsen im Verhältnis 1 : 2 enthielten, und die Zusammensetzung $\text{SiAs}_2\text{O}_8\text{R}_2$ aufwiesen. Die röntgenamorphen, weissen Substanzen waren in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich und werden von Wasser leicht hydrolytisch gespalten. Sie entsprechen in ihren Eigenschaften weitgehend den Phosphorverbindungen.



Nachdem die Bildungstendenz für den Achtring $\text{As}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ bei dieser Reaktion sich zeigte, versuchten wir die Darstellung der Silicoarsensäure. Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen, die nur zur Zersetzung der Arsensäure führten, gelang dann die Darstellung einer einigermaßen reinen Silicoarsensäure durch kurzzeitiges Erhitzen der Arsensäure mit grobkörnigem SiO_2 auf $140\text{--}150^\circ$. Durch Schlämmen des Reaktionsproduktes konnte eine Substanz der Zusammensetzung $\text{SiAs}_2\text{O}_8\text{H}_2$ isoliert werden. Diese zeigte ein gut ausgeprägtes Debyeogramm und ein I.R.-Spektrum, das sich sehr deutlich von dem des Zersetzungsproduktes der Arsensäure unterschied, das aber grosse Ähnlichkeiten mit den entsprechenden Ergebnissen bei der Silicophosphorsäure zeigte.

Daraufhin unternahmen wir auch Versuche zur Darstellung von Verbindungen des einfachen Achtringes. Die Umsetzung von Methylarsensäure mit Diphenylchlorsilan ergab im Gesamten einen ähnlichen Verlauf, unterschied sich jedoch in einem Punkt. Bringt man die beiden Stoffe bei Zimmertemperatur zusammen, so tritt lebhaftere HCl -Entwicklung ein. Diese bleibt aber beim halben Umsatz stehen. Arbeitet man das Reaktionsprodukt auf, so lässt sich der Bis-diphenylchlorsilylester der Methylarsonsäure in guter Ausbeute isolieren. Die Reaktion bleibt bei Zimmertemperatur auch bei Überschuß an Methylarsonsäure bei diesem Produkt stehen. Erst beim Erwärmen auf $90\text{--}100^\circ$ wird unter Ringschluß weiter HCl abgespalten.



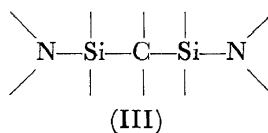
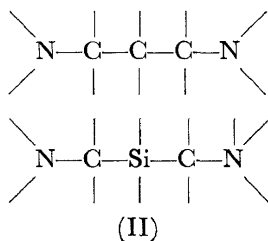
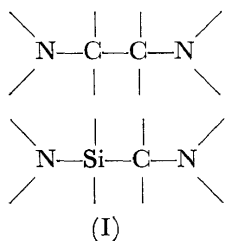
Wie die analoge Phosphorverbindung zeigt auch die Arsenverbindung, die nach Analyse und Molekulargewicht der Ringverbindung entspricht, einen

grosses Schmelzpunktsintervall, 180–195°. Eine weitere Erscheinung war bei dieser Verbindung deutlich zu beobachten, die auch für Phosphorverbindungen charakteristisch ist. Die Substanz schmilzt innerhalb des angegebenen Intervalls zu einer klaren Flüssigkeit. Beim weiteren Erhitzen auf 210–220° wird sie wieder fest, ohne ihre chemische Zusammensetzung zu ändern. Dagegen ergibt sich ein verändertes I.R.-Spektrum und als auffälligste Veränderung völlige Unlöslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln. Es kann eine Erscheinung angenommen werden wie beim Übergang von λ —zum μ —Schwefel, d.h. mit steigender Temperatur brechen die Ringe auf und polymerisieren zu langen Ketten. Bei den Arsenverbindungen tritt dieser Effekt bei niedrigeren Temperaturen ein als bei den Phosphorverbindungen. Er ist dort auch nicht mehr reversibel. Erhitzt man die feste Substanz weiter, so tritt bei 340° Zersetzung, Braunfärbung und neuerliches Erweichen ein. In ähnlicher Weise führte auch die Umsetzung von Methylarsonsäuredimethylester mit Dimethyl- bzw. mit Diphenyldichlorsilan zu Achtringverbindungen.

Aus diesen Versuchen kann abgeleitet werden, daß auch beim Arsen der $\text{As}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ -Ring stabil ist. Im Gegensatz zum Phosphorring ist er jedoch weniger stabil, was sich bereits bei der schwierigeren Darstellung sowie in den Eigenschaften bemerkbar macht.

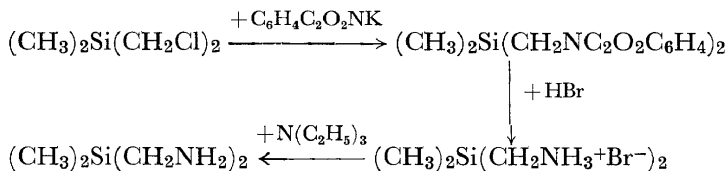
Das zweite Problem, das uns im Rahmen der Siliciumchemie beschäftigte, war das komplexchemische Verhalten von Silicium-Stickstoffverbindungen. Seit den grundlegenden Untersuchungen Alfred Werners sind Diamine als ausgezeichnete Komplexbildner bekannt. Diese Komplexbildungstendenz nimmt mit steigender Kettenlänge sehr rasch ab. Propylendiamin, das zu einem Sechsring führt, ist ein schlechterer Komplexbildner als Äthyldiamin, das mit dem Metallatom einen Fünfring ergibt. Weiterhin ist bekannt, daß die Komplexbildung gleichfalls abnimmt, wenn die Aminogruppen mit Alkylgruppen substituiert sind, während die Substitution der Methylengruppen nur wenig Einfluß auf die Komplexbildung hat.

Werden in diesen Diaminen einzelne Kohlenstoffatome durch Siliciumatome ersetzt, so resultieren andere Abstände der beiden Stickstoffatome und damit unter Umständen ein anderes komplexchemisches Verhalten. Wir stellten deshalb einige Silicium-Stickstoffverbindungen dar, die sich durch Ersatz von einem bzw. zwei Kohlenstoffatomen vom Äthyldiamin bzw. Propylendiamin ableiten.



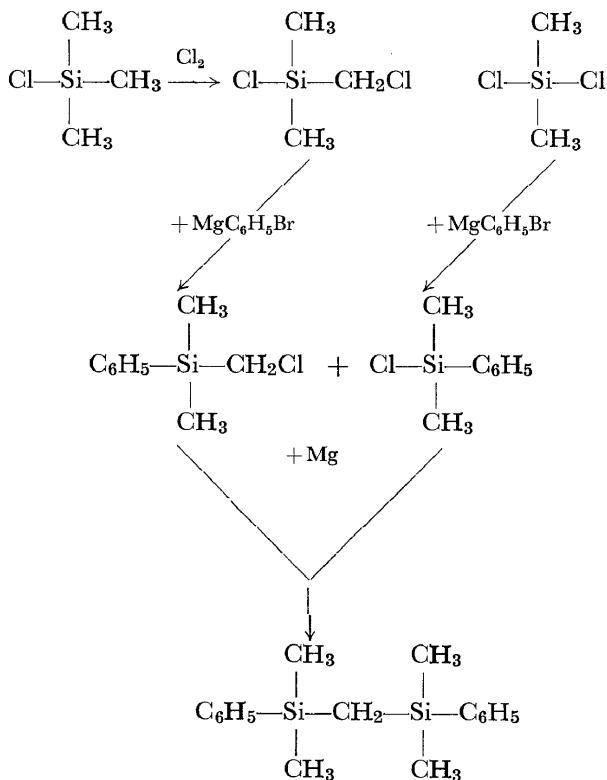
Da freie Aminogruppen, die für die Komplexbildung besonders gut geeignet sind, an Siliciumatomen nicht beständig sind, musste bei den Verbindungen vom Typus (I). und (III). mit Methyl-substituierten Aminogruppen gearbeitet werden.

Als einfachster Vertreter von (II). gelang uns die Darstellung von Bis-Dimethylamino-Dimethylsilan⁵ auf folgendem Weg:

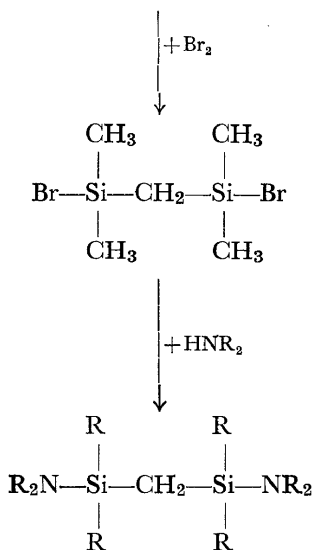


Im Gegensatz zum Mono-Methylamino-Trimethylsilan, das mit Wasserdampf destillierbar ist, erwies sich das Diamin als extrem wasserempfindlich. Eine Methylaminogruppe wird sofort als Methylamin abgespalten und das gebildete Silanol geht in das entsprechende Disiloxan über. Überraschenderweise ist das Diammoniumsalz in wässriger Lösung beliebig lange beständig.

Verbindungen vom Typus (III). stellten wir nach einem schon von Lienhard und Rochow⁶ benutzten Weg dar⁷.

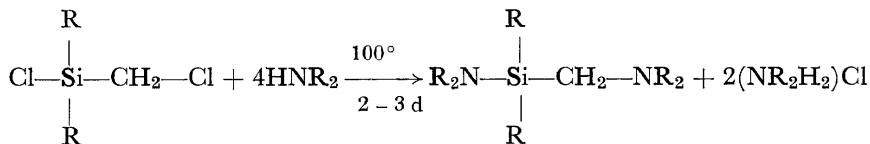


Continued overleaf



Die letzte Umsetzung des Bromids wurde mit Dimethylamin und Methylamin durchgeführt. Mit Ammoniak entsteht ein Achtring der Zusammensetzung $\text{Si}_4\text{C}_2\text{N}_2$.

Liganden vom Typus I erhielten wir aus Chlormethyl-Dimethylchlorsilan mit sekundären Aminen, z.B. Dimethylamin und Piperidin⁸. Um die beiden so verschiedenartig reagierenden Chloratome zur Reaktion zu bringen, musste bei Temperaturen von 100° und 2–3 Tagen die Umsetzung durchgeführt werden.

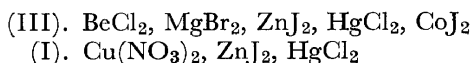


Hier führte schon die Anwendung von Methylamin zur Ringbildung der Zusammensetzung $\text{Si}_2\text{C}_2\text{N}_2$ und zwar, wie Niederprüm und Simmler⁹ gezeigt haben, entstehen zwei Isomere.

Da alle dargestellten Silicium-Stickstoffverbindungen hydrolyseempfindlich sind, verbot sich eine Untersuchung der Komplexbildung in wässriger und auch alkoholischer Lösung. Es musste in Lösungsmitteln gearbeitet werden, welche die Si—N-Bindung nicht spalten. Folgende Wege führten zu Erfolgen:

(1). Die Umsetzung der freien Basen mit den wasserfreien Salzen in nicht solvolysierenden Lösungsmitteln.

Derartige Umsetzungen führten bei den Liganden vom Typus CSi_2N_2 (III) und CSiN_2 (I) bei folgenden Metallsalzen zum Erfolg:

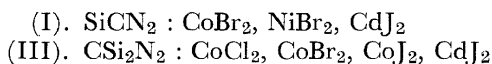


ÜBER EINIGE HETEROCYCLISCHE RINGSYSTEME DER SILICIUM CHEMIE

Als Lösungsmittel erwies sich Diäthyläther als besonders gut geeignet. Tetrahydrofuran und Dioxan schieden aus, da sich ihre eigene Komplexbildungstendenz bereits störend bemerkbar machte.

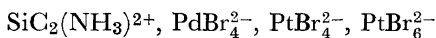
Dies zeigte sich besonders deutlich beim Dimethylamino-Dimethylsilan (SiC_2N_2). Hier führte nur die Umsetzung von CdJ_2 in Triäthylamin bzw. Petroläther zum Erfolg. In Dioxan wurden Dioxankomplexe erhalten.

(2). Für in Äther schwer lösliche Salze wurde das Verfahren etwas variiert. Der Komplexbildner wurde in Äther gelöst und das Metallsalz wurde auf die Fritte eines Soxhlet-Apparates gebracht. Das Salz wurde laufend in die ätherische Lösung des Liganden extrahiert. Auf diese Weise wurde eine heterogene Reaktion umgangen, die—wie Versuche zeigten—zu keinen stöchiometrischen Komplexen führten. Die Komplexbildung äusserte sich im Ausfallen einer kristallinen Verbindung. Auf diese Weise konnten kristalline, definierte Komplexe von folgenden Metallsalzen erhalten werden:

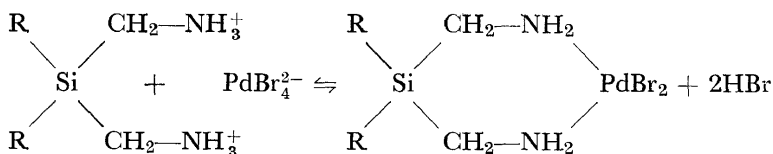


Die Ausbeuten der Reaktionen nach 1 und 2 schwanken zwischen 70 und 90%.

(3). Schliesslich führte beim SiC_2N_2 (II) noch die Anderson'sche Reaktion zur Komplexbildung: Durch Umsetzung des in wässriger Lösung stabilen Diammoniumbromids mit PdBr_2 , PtBr_2 und PtBr_4 zu den Komplexen vom Typus:



Von diesen drei Salzen zeigte nur die Palladiumverbindung in verd. wässriger Lösung die Anderson'sche Reaktion.



Es fällt in schönen roten Kristallen das Palladosamin aus. Die Lösung wird dabei deutlich sauer. Die Ausbeute beträgt ca. 85%.

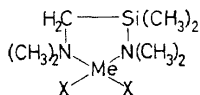
Erwähnt werden muss, dass zahlreiche Versuche mit anderen Metallsalzen, auch anderen Reaktionswegen, nicht zur Komplexbildung führten. So hofften wir, durch Umsetzung von Metallammoniakaten mit der freien Base zum Ziel zu gelangen. Aber das austretende Ammoniak reagiert mit den Komplexbildnern unter Abspaltung von Dimethylamin z.B. und Bildung von ringförmigen Silazanen. In einigen Fällen bewirkten die Metallhalogenide, wie z.B. CuCl_2 , BeCl_2 , MgCl_2 eine Spaltung der Si—N-Bindung. Bei den Edelmetallen, wie Ag, aber in einigen Fällen auch Pd und Pt, wurden die Metallionen durch die Komplexbildner reduziert. Auch bei den Quecksilberchloridkomplexen wurde nach einiger Zeit Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Quecksilber beobachtet.

Alle erhaltenen Komplexe erwiesen sich von gleicher Zusammensetzung:

Ligand Me Hg_2 . Es gelang in keinem Fall, mehr als eine Ligandmolekel an das Metallatom anzulagern, trotz starker Variation der Verhältnisse.

Im Falle der substituierten Aminogruppen ist dies auf sterische Hinderung sowohl bei tetraedrischer wie auch planarer Anordnung zurückzuführen und ist auch von substituierten Äthylendiaminen bekannt. Zum anderen wirkt sich jedoch auch die bei allen Versuchen beobachtete geringere Tendenz zur Komplexbildung bei den Siliciumverbindungen aus, die—ähnlich wie bei aromatischen Aminen—auf die Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Stickstoff durch das benachbarte Siliciumatom zurückzuführen ist.

Von den erhaltenen Komplexen konnten die mit I (SiCN_2) am besten untersucht werden, da sie in polaren organischen Lösungsmitteln löslich waren, z.B. Methylenchlorid. Die Ergebnisse von Molekulargewichtsbestimmungen waren deutlich abhängig von der Konzentration. Mit zunehmender Verdünnung näherten sie sich dem Wert des monomeren. Da nur geringe Leitfähigkeit beobachtet wurde, so liegen Neutralkomplexe folgender Anordnung vor:



Im Falle von Zink und Cadmium kann ohne weiteres eine tetraedrische Anordnung angenommen werden, während bei Kobalt und vor allem bei Nickel planare Anordnung möglich ist. Hier konnten magnetische Messungen eine gewisse Klärung bringen. Kobalt- wie Nickelkomplex erwiesen sich als high-spin Komplexe:

$\text{CoBr}_2\text{N}_2\text{SiC}$	4,85 B.M.	$\text{NiBr}_2\text{N}_2\text{SiC}$	3,32 B.M.
CoBr_4^{2-}	4,87 B.M.	NiBr_4^{2-}	3,8 B.M.
$\text{Co}[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{ClO}_4$	4,72 B.M.	$\text{Ni}[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Br}_2$	3,8 B.M.
$\text{Co}[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4^{2+}$	4,84 B.M.	$\text{Ni}[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4^{2+}$	3,46 B.M.

Damit sind in beiden Fällen planare Anordnungen auszuschliessen, da diese deutlich niedrigere Werte aufweisen. Da Komplexe mit analogen Werten tetraedrische Struktur besitzen, darf auch für diese Komplexe tetraedrische Anordnung angenommen werden. Der etwas erniedrigte Wert des Nickelkomplexes spricht für eine gewisse Verzerrung des Tetraeders. Die magnetischen Momente erlauben besonders beim Kobalt auch eine Aussage über die Stärke der Komplexbildung. Diese ist für SiCN_2 vergleichbar mit der von Halogenen bzw. $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, d.h. nicht besonders gross.

Da im Gegensatz zu allen anderen Komplexen von SiCN_2 der HgCl_2 -Komplex in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, so muss für diesen in Übereinstimmung mit dem Äthylendiaminkomplex eine kettenförmige Verknüpfung angenommen werden.

Die Komplexe mit Liganden CSi_2N_2 unterscheiden sich in einem Punkt sehr deutlich von den vorhergehenden; sie sind in allen Lösungsmitteln unlöslich. Dies reduziert die Untersuchungsmöglichkeiten sehr stark. Die Frage der Ringbildung ist schwer zu beantworten, da Unlöslichkeit nicht

ÜBER EINIGE HETEROCYCLISCHE RINGSYSTEME DER SILICIUM CHEMIE

unbedingt auf eine kettenförmige Verbindung der Metallionen durch den zweizähligen Liganden zurückzuführen ist. Die eindeutige Kristallinität der Komplexe spricht eher für die Chelatstruktur. Die magnetischen Momente der Kobaltverbindungen entsprechen den Verbindungen mit SiCN_2 . Die genaue Untersuchung der I.R.-Spektren spricht ebenfalls mehr für eineringförmige Chelatstruktur, so daß wir auch dieser bei diesen Komplexen den Vorzug geben. Wie zu erwarten, erwies sich die Komplexbildungstendenz dieses Liganden wegen der Ausbildung eines Sechsrings geringer. Es gelang z.B. nicht mehr einen Nickelkomplex darzustellen.

Alle dargestellten Komplexe waren hydrophob und reagierten nur langsam mit Wasser und teilweise auch mit Säuren.

Infolge der Schwierigkeiten der Komplexbildung mit Silicium-Stickstoffverbindungen konnte die ursprünglich gestellte Frage über die Änderung der Komplexbildung durch die geometrisch bedingten Abstandsänderungen beim Einbau eines Siliciumatoms in ein Diamin nur sehr mangelhaft beantwortet werden. Dies ist noch am ehesten möglich bei den beiden Komplexen, die wir bei SiC_2N_2 erhalten konnten, Pd und Cd. Darin sehen wir einen gewissen Hinweis, daß die Elemente der zweiten 18 Periode begünstigt sind.

Auch die teilweise durch Silicium substituierten Diamine bilden noch Chelatringsysteme mit einigen Metallen. Diese haben jedoch viel geringere Stabilität als die rein organischen Diamine.

Für die Unterstützung dieser Arbeiten haben wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie vielmals zu danken. Ebenso danke ich den Mitarbeitern für ihre hingebende Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

References

- ¹ J. Goubeau, K. O. Christe, W. Teske, und W. Wilborn. *Z. anorg. allg. Chem.* **325**, 26 (1963).
- ² K. Kerger. *Dissertation*, Techn. Hochschule, Stuttgart (1963).
- ³ M. Schneider. *Diplomarbeit*, Techn. Hochschule, Stuttgart (1964).
- ⁴ R. Keller. *Diplomarbeit*, Techn. Hochschule, Stuttgart (1964).
- ⁵ J. Goubeau und H. D. Fromm. *Z. anorg. allg. Chem.* **317**, 41 (1962).
H. Eberle. *Dissertation*, Techn. Hochschule, Stuttgart (1963).
- ⁶ K. Lienhard und E. G. Rochow. *Angew. Chem.* **75**, 638, 980 (1963).
- ⁷ M. Gaiser. *Dissertation*, Techn. Hochschule, Stuttgart (1964).
- ⁸ G. Hermann. *Dissertation*, Techn. Hochschule, Stuttgart (1965).
- ⁹ H. Niederprüm und W. Simmler. *Chem. Ber.* **96**, 965 (1963).