

Die Phasendiagramme der Systeme aus Dibromdimethylsilan und 2-, 3- oder 4-Methylpyridin

The Phase Diagrams of Systems Containing Dibromodimethylsilane and 2-, 3- or 4-Methylpyridine

Karl Hensen* und Jürgen Grebner[†]

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-W-6000 Frankfurt am Main

Z. Naturforsch. **47b**, 1122–1124 (1992); eingegangen...

Phase Diagrams, Dibromodimethylsilane, Methylpyridine, Addition Compounds

By analyzing the DSC heating curves and the resulting phase diagrams of the systems of dibromodimethylsilane and 2-, 3- or 4-methylpyridine the existence of the congruently melting addition compounds $((\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2) \cdot (3\text{-methylpyridine})$ and $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2 \cdot (4\text{-methylpyridine})_2$, and the incongruently melting addition compounds $((\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2) \cdot (2\text{-methylpyridine})$ and $((\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2) \cdot (4\text{-methylpyridine})$ could be proved.

Einleitung

Im Rahmen der Untersuchungen von Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen sind Additionsverbindungen zwischen Halogenmethylsilanen und organischen Stickstoffbasen seit längerer Zeit bekannt [1, 2]. Busch [3] konnte durch die Aufnahme von Schmelzdiagrammen bei tiefen Temperaturen die Existenz mehrerer kongruent sowie inkongruent schmelzender Additionsverbindungen zwischen Brom- bzw. Chlormethylsilanen mit Pyridin nachweisen. In späteren Arbeiten gelang es, Addukte auch zwischen den Chlormethylsilanen und Pyrazin, Pyridazin [4, 5], den Picolinen [6] und den Lutidinen [7–9], sowie zwischen Bromtrimethylsilan und den Lutidinen [10] nachzuweisen, von denen einige nur bei tiefen Temperaturen beständig sind.

Eine für die Aufnahme von Meßpunkten zur Konstruktion von Phasendiagrammen bewährte Methode ist die Differenzthermoanalyse, die es erlaubt, neben den Schmelzpunkten zusätzlich Informationen u. a. über Schmelzenthalpien zu erhalten.

In der vorliegenden Arbeit werden die Schmelzdiagramme der drei Systeme, bestehend aus Dibromdimethylsilan und den isomeren Methylpyridinen, vorgestellt.

Experimenteller Teil

Die Reinigung der verwendeten drei isomeren Methylpyridine erfolgte durch Destillation über Calciumhydrid. Anschließend wurden sie in Glasampullen eingeschmolzen.

Das Dibromdimethylsilan wurde entsprechend einer Vorschrift von PICKEL [11] ausgehend von Dichlordimethylsilan über die Zwischenstufe eines Bis-[diethylamino]-dimethylsilans durch anschließende Spaltung mit Bromwasserstoff in *n*-Hexan dargestellt.

Die für die Aufstellung der Schmelzdiagramme benötigten Daten wurden mit Hilfe eines DSC (Differential Scanning Calorimeter) der Firma Mettler (DSC 30 System TA 3000) erhalten. Zu diesem Zweck wurden die Aufwärmkurven (Abkühlkurven sind in Folge nicht reproduzierbarer Unterkühlungseffekte ungeeignet) der binären Substanzgemische in Glastiegeln aufgenommen.

Auf Grund der Hydrolyseempfindlichkeit, insbesondere des Dibromdimethylsilanes, mußten die für das Ansetzen der Mischungen verwendeten Glasampullen und Glastiegel zuvor im Trockenschrank ausgeheizt und anschließend in einem Handschuhkasten zusammengesetzt werden.

Im Fall der hier vorgestellten Schmelzdiagramme läßt bereits der Verlauf der Liquiduskurven auf die Existenz von inkongruent schmelzenden Additionsverbindungen schließen. Um jedoch auch aus den Kurvenverläufen möglicherweise nicht eindeutig erkennbare Additionsverbindungen nachzuweisen, wurden zusätzlich Bromidanalysen durchgeführt. Hierzu wurden die Komponenten entsprechend den in Tab. I angegebenen Molenbrüchen (bezogen auf Silan) in einer Analysenapparatur zusammengegeben und in einem Kryostaten solange abgekühlt, bis das angesetzte Gemisch

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Hensen.

[†] Vorabveröffentlichung von Teilen der Dissertation von Jürgen Grebner.

Tab. I. Theoretische (a) und gefundene (b) Bromidgehalte (in Gew.%) der Addukte zwischen Dibromdimethylsilan und den drei isomeren Methylpyridinen sowie Zusammensetzungen der zur Durchführung der Analysen hergestellten Mischungen (Molenbrüche bezogen auf Silan) (c) und die eingestellten Analysentemperaturen (in °C) (d).

	(a)	(b)	(c)	(d)
$((\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2)_2 \cdot (2\text{-Methylpyridin})$	60,4%	59,9%	0,65	-84 °C
$((\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2)_2 \cdot (3\text{-Methylpyridin})$	60,4%	61,7%	0,78	-30 °C
$(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2 \cdot (4\text{-Methylpyridin})_2$	39,5%	38,5%	0,33	25 °C
$((\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2)_2 \cdot (4\text{-Methylpyridin})$	60,4%	62,5%	0,82	-30 °C

vollständig fest geworden war. Die gesamte Apparatur wurde nun langsam bis zu der ebenfalls in Tab. I angegebenen Analysentemperatur erwärmt, die flüssige Phase abgesaugt und der Bromidgehalt des verbliebenen, zuvor hydrolysierten Feststoffes argentometrisch bestimmt.

Ergebnisse und Diskussionen

Aus den erhaltenen Aufwärmkurven ergeben sich die in den Abb. 1–3 dargestellten Phasendiagramme.

In Abb. 1 ist im Bereich des Molenbruches $x_{\text{si}} \approx 0,70$ – $0,85$ zusätzlich zu den Schmelzpunkten des Eutektikums und der Liquiduskurve ein weiterer Haltepunkt zu erkennen, der der Umwandlung einer inkongruent schmelzenden Additionsverbindung zugeordnet werden kann. Die Bromidanalyse bestätigte die Existenz einer 2:1-Verbindung der Zusammensetzung $((\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2)_2 \cdot (2\text{-Methyl-}$

pyridin). Bei tiefen Temperaturen konnte in einigen Fällen noch zusätzlich eine Glasumwandlung im Festkörper des 2-Methylpyridins beobachtet werden.

Das Phasendiagramm der Abb. 2 weist beim Molenbruch $x_{\text{si}} = 0,66$ ein Maximum auf, was auf eine kongruent schmelzende 2:1-Additionsverbindung der Zusammensetzung $((\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2)_2 \cdot (3\text{-Methylpyridin})$ hindeutet. Dieses Addukt konnte ebenfalls durch Bromidanalysen nachgewiesen werden. Im Molenbruchbereich $0,72 < x_{\text{si}} < 0,95$ ist zusätzlich eine Umwandlung im Festkörper der 2:1-Verbindung zu erkennen.

In dem durch die Abb. 3 wiedergegebenen Phasendiagramm ist sowohl eine kongruent schmelzende 1:2-Verbindung (Maximum der Liquiduskurve bei $x_{\text{si}} = 0,33$) der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2 \cdot (4\text{-Methylpyridin})_2$, als auch ansatzweise ein inkongruent schmelzendes 2:1-Addukt

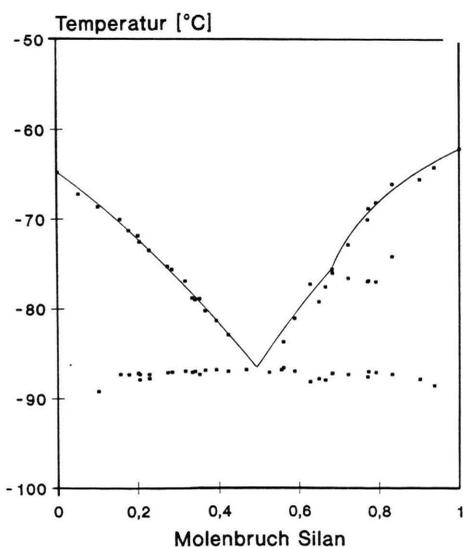


Abb. 1. Phasendiagramm des Systems Dibromdimethylsilan/2-Methylpyridin.

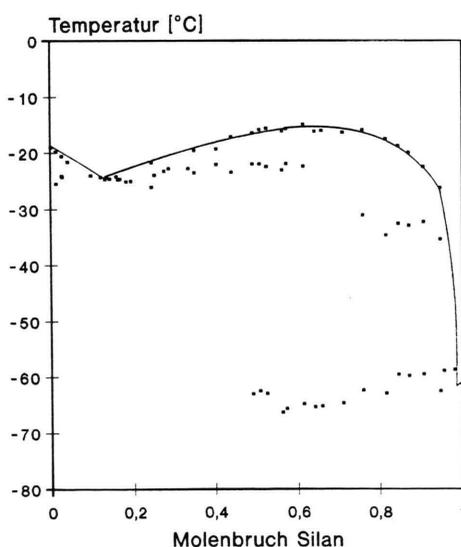


Abb. 2. Phasendiagramm des Systems Dibromdimethylsilan/3-Methylpyridin.

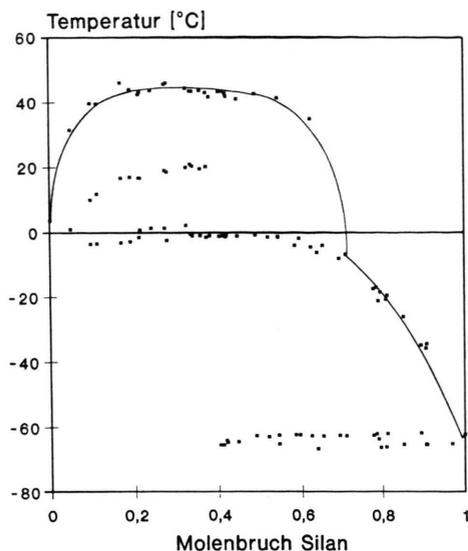


Abb. 3. Phasendiagramm des Systems Dibromdimethylsilan/4-Methylpyridin.

der Zusammensetzung $((\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2) \cdot (4\text{-Methylpyridin})$ zu erkennen. Beide Addukte konnten wiederum durch Bromidanalysen gesichert werden. Der weitere Haltepunkt im Molenbruchbereich $0,1 < x_{\text{Si}} < 0,37$ muß einer Umwandlung im Festkörper des 1:2-Adduktes zugeordnet werden.

Eine Zusammenfassung der durch Bromidanalysen nachgewiesenen Addukte ist in Tab. I gegeben.

Für die drei isomeren Methylpyridine und das Dibromdimethylsilan wurden außerdem folgende Schmelzwärmen bestimmt:

2-Methylpyridin	9,74 [kJ/mol]
3-Methylpyridin	12,60 [kJ/mol]
4-Methylpyridin	11,32 [kJ/mol]
Dibromdimethylsilan	10,20 [kJ/mol]

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

- [1] H. J. Campbell-Ferguson und E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1508.
 [2] H. J. Campbell-Ferguson und E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 705.
 [3] K. Hensen und R. Busch, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1174 (1982).
 [4] K. Hensen und J. Gaede, *Z. Naturforsch.* **42a**, 341 (1987).
 [5] M. Weschke, Dissertation Frankfurt am Main (1988).

- [6] W. Heberer, Dissertation Frankfurt am Main (1988).
 [7] K. Hensen und M. Dräbing, *Z. Naturforsch.* **44a**, 1172 (1989).
 [8] K. Hensen und M. Dräbing, *Z. Naturforsch.* **44b**, 63 (1989).
 [9] K. Hensen und M. Dräbing, *Z. Naturforsch.* **45b**, 99 (1990).
 [10] K. Hensen und P. Wagner, *Z. Naturforsch.* **47b**, 329 (1992).
 [11] P. Pickel, Dissertation Frankfurt am Main (1976).