

Zur Kenntnis von Koordinationsverbindungen des Silicium(IV)-fluorids

Von

V. Gutmann, P. Heilmayer und K. Utvary

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie
der Technischen Hochschule Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Januar 1961)

Es werden Darstellung, Eigenschaften und Infrarotspektren von Koordinationsverbindungen des Silicium(IV)-fluorids mit organischen Stickstoffverbindungen beschrieben. In allen untersuchten Verbindungen dürfte Silicium oktaedrisch koordiniert sein.

Koordinationsverbindungen zwischen Silicium(IV)-fluorid und Aminen sind zum Teil schon lange bekannt, z. B. die Verbindung $\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2$ ¹. Piper und Rochow² haben auf Grund infrarotspektrographischer Untersuchungen auf eine oktaedrische Koordination des Siliciums geschlossen; vor kurzem hat Muetterties³ gezeigt, daß in den oktaedrischen Komplexen $\text{MeF}_4(\text{donor})_2$ die *cis*-Positionen durch den Donor besetzt sind.

Schmeisser und Jenkner⁴ beobachteten bei Gegenwart von Silicium(IV)-fluorid die Dimerisierung des Äthylenoxyds zu Dioxan und nehmen die intermediäre Bildung einer instabilen Koordinationsverbindung an. Es erschien uns von Interesse festzustellen, ob unter ähnlichen Bedingungen aus Äthylenimin Piperazin gewonnen werden kann. Bei der Reaktion zwischen SiF_4 und Äthylenimin entstand ein schwer löslicher Stoff der

¹ J. Davy, Phil. Trans. **102**, I, 352 (1812), Ann. Chim. [1] **86**, 178 (1813); W. G. Miater, Amer. Chem. J. **2**, 153 (1881); J. A. Gierut, F. J. Sowa und J. A. Nieuwland, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 786 (1936); D. B. Miller und H. H. Sisler, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4998 (1955).

² T. S. Piper und E. G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4318 (1954).

³ E. L. Muetterties, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1082 (1960).

⁴ M. Schmeisser und H. Jenkner, Z. Naturforsch. **7b**, 583 (1952).

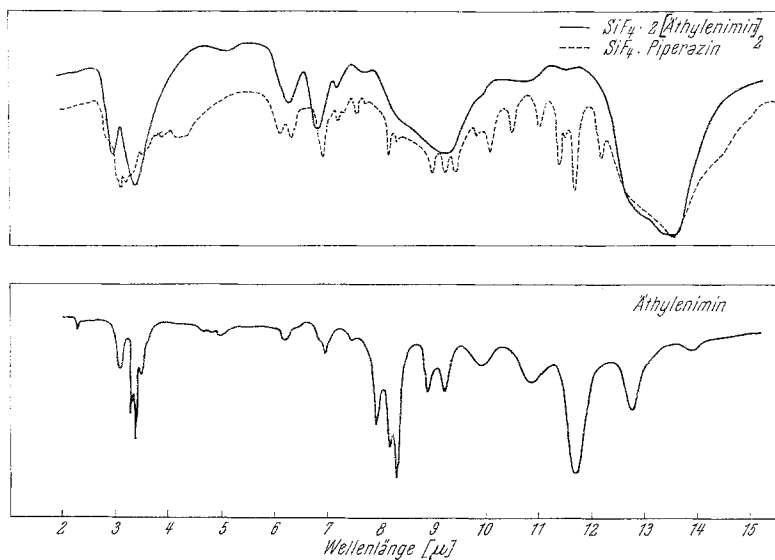


Abb. 1. IR-Spektren von $\text{SiF}_4(\text{NHC}_2\text{H}_4)_2$ und $\text{SiF}_4(\text{Piperazin})$ (Festkörperaufnahmen in KBr), Äthylenimin (2—9 μ 5proz. Lösung in CCl_4 Komp., 9—15 μ Kap. Komp.)

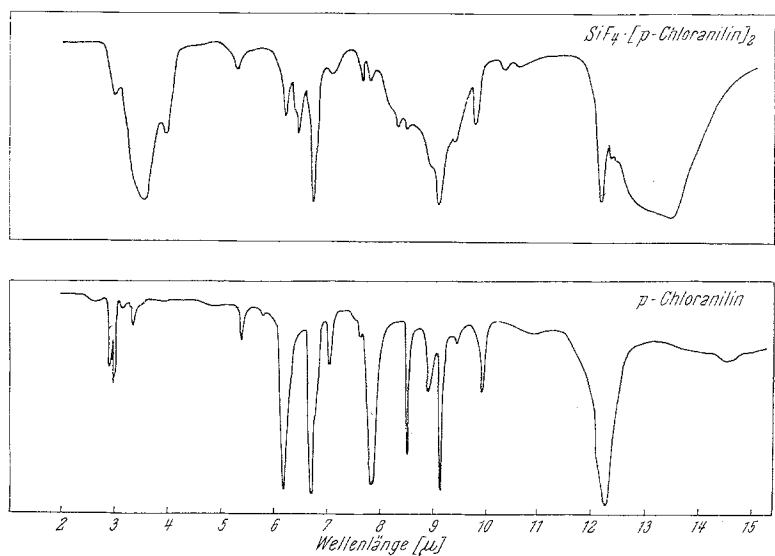


Abb. 2. IR-Spektren von $\text{SiF}_4(p\text{-Chloranilin})_2$ (fest in KBr) und p-Chloranilin (5proz. Lösung in CCl_4)

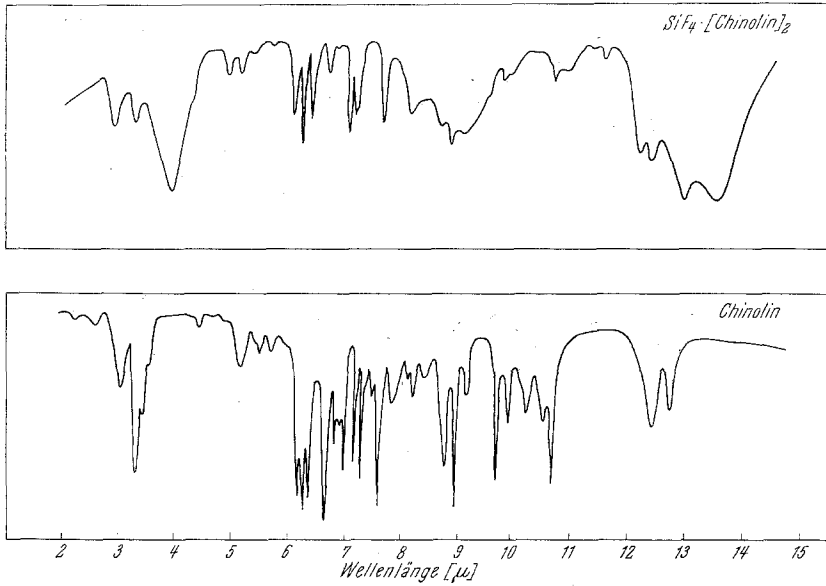


Abb. 3. IR-Spektren von $SiF_4 \cdot (Chinolin)_2$ (in KBr) und *Chinolin* (flüssig, 29 μ Kap. Komp.)

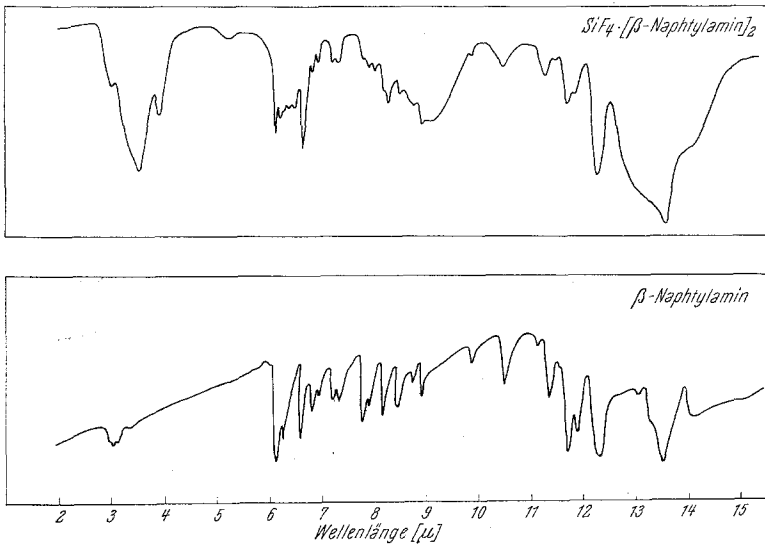


Abb. 4. IR-Spektren von $SiF_4 \cdot (\beta-Naphtylamin)_2$ (fest in KBr) und $\beta-Naphtylamin$ (fest in KBr)

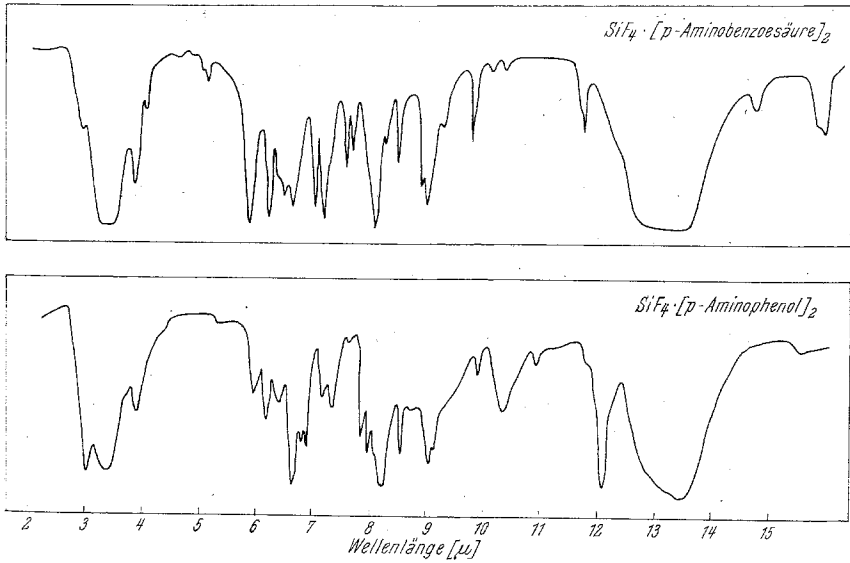


Abb. 5. IR-Spektren von $SiF_4(p\text{-Aminobenzoes\u00e4ure})_2$ (fest in KBr) und $SiF_4(p\text{-Aminophenol})_2$ (fest in KBr)

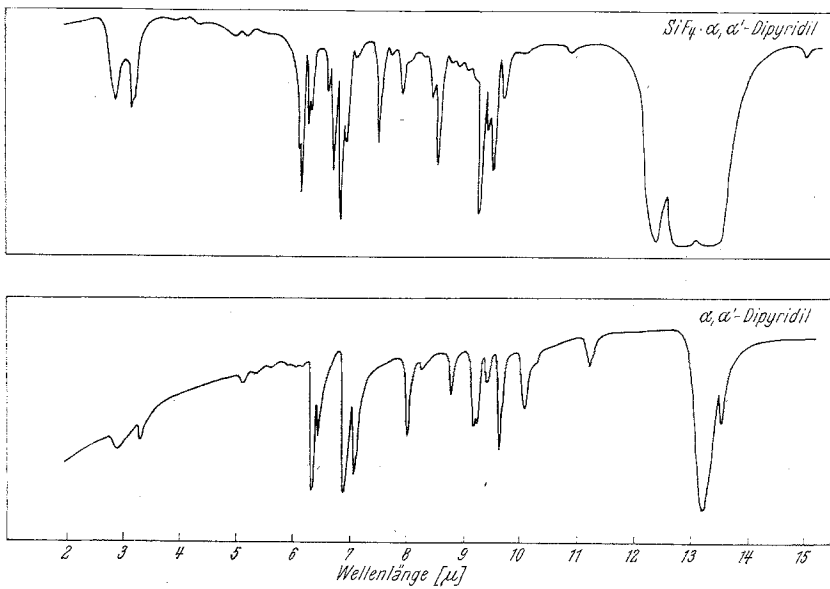
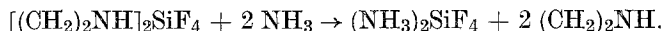


Abb. 6. IR-Spektren von $SiF_4(\alpha, \alpha'\text{-Dipyridyl})$ (fest in KBr) und $\alpha, \alpha'\text{-Dipyridyl}$ (fest in KBr)

Zusammensetzung $\text{SiF}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_2$, welcher auf Grund der analytischen Zusammensetzung entweder $\text{SiF}_4(\text{Äthylenimin})_2$ oder $\text{SiF}_4(\text{Piperazin})$ sein konnte.

Die Infrarotuntersuchung (Abb. 1) zeigt jedoch, daß es sich um einen Komplex von SiF_4 mit Äthylenimin handelt; dementsprechend entsteht bei der Zersetzung mit Ammoniak in wasserfreiem Medium Äthylenimin:



Über die Umsetzung von Chinolin mit SiF_4 liegen widersprechende Angaben vor. *Comey* und *Jackson*⁵ beschrieben die Verbindung $(\text{SiF}_4)_2(\text{Chinolin})_3$, deren Existenz von anderer Seite bezweifelt wird⁶. Wir erhielten unter absolut wasserfreien Bedingungen eine Verbindung der angenäherten Zusammensetzung $\text{SiF}_4(\text{Chinolin})_2$. Im Infrarotspektrum (Abb. 3) wird jene charakteristische breite Bande bei etwa 740 cm^{-1} gefunden, welche auf die oktaedrische Koordination des Siliciums zurückgeführt wird^{2, 3, 7, 8}.

Auch in anderen bisher unbekanntenen Koordinationsverbindungen des Silicium(IV)-fluorids scheinen ähnliche Verhältnisse vorzuliegen (Tab. 1). Die Koordinationsverbindungen sind weiß, kristallin, stark hygroskopisch und in den meisten nichtwäßrigen Lösungsmitteln kaum löslich. Sie zersetzen sich beim Erwärmen auf 100 bis 180° ohne vorher zu schmelzen, sind aber im Vakuum unterhalb 140° unzersetzt sublimierbar.

Tabelle 1. Bandenmaximum der Absorption zwischen $\nu' = 700\text{—}800 \text{ cm}^{-1}$ für die erhaltenen SiF_4 -Verbindungen

Verbindung	ν'_{max} [cm^{-1}]	Hinweise
$\text{SiF}_4(\text{Äthylenimin})_2$	741	Abb. 1
$\text{SiF}_4(\text{p-Chloranilin})_2$	738	Abb. 2
$\text{SiF}_4(\text{Chinolin})_2$	739	Abb. 3
$\text{SiF}_4(\beta\text{-Naphthylamin})_2$	738	Abb. 4
$\text{SiF}_4(\text{p-Aminobenzoesäure})_2$	746	Abb. 5
$\text{SiF}_4(\text{p-Aminophenol})_2$	744	Abb. 5
$\text{SiF}_4\text{Piperazin}$	737	Abb. 1
$\text{SiF}_4(\alpha, \alpha'\text{-Dipyridyl})$	748	Abb. 6

Auch Verbindungen, die SiF_4 und Amin im Molverhältnis 1:1 enthalten, zeigen dieselbe charakteristische Bande, z. B. bei den Verbindungen mit Piperazin und α, α' -Dipyridyl (Tab. 1). Eine oktaedrische Koordination

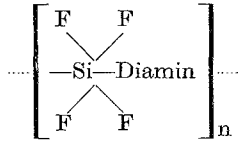
⁵ *A. Comey* und *J. Jackson*, Amer. Chem. J. **10**, 168 (1888).

⁶ *U. Wannagat* und *R. Schwarz*, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 73 (1954).

⁷ *V. Gutmann* und *K. Utvary*, Mh. Chem. **90**, 706 (1959).

⁸ *F. A. Miller* und *C. A. Wilkins*, Anal. Chem. **24**, 1253 (1952).

ist dadurch denkbar, daß entweder jedes der beiden N-Atome der organischen Molekel je eine Koordinationsstelle am Silicium einnimmt oder polymere Komplexe vorliegen³, z. B.:



Ersteres dürfte für die 1:1-Verbindung mit Phenylhydrazin und o-Phenylen-diamin zutreffen. Beim 1:1-Komplex des o-Nitroanilins kann die Besetzung einer Koordinationsstelle durch einen Nitro-Sauerstoff in Betracht gezogen werden.

Experimenteller Teil

Die Darstellung des SiF_4 aus Na_2SiF_6 und H_2SO_4 erfolgt in einem mit Pb-Blech ausgeschlagenen Eisentopf. Ein Gemenge aus Na_2SiF_6 und frisch gefälltem, scharf geglühtem SiO_2 wurde so eingefüllt, daß auf eine Schicht

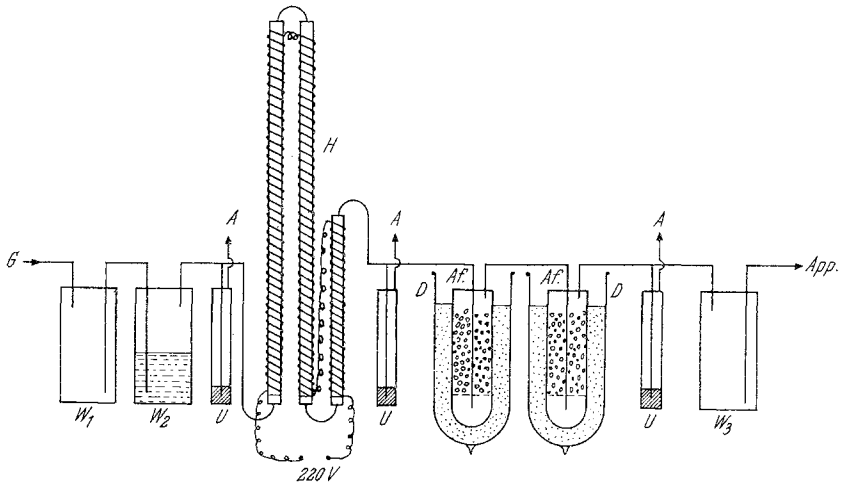


Abb. 7. Anordnung zur Reinigung von SiF_4 . (G) Generator, (W_1) Waschflasche leer, (W_2) Waschflasche mit H_2SO_4 , (U) Überdruckventile, (H) Heizrohre (mit Glaswolle gefüllt), (Af) Ausfrierfallen, (A) Abzug

$\text{Na}_2\text{SiF}_6/\text{SiO}_2$ eine Schicht Glaswolle folgt usw., um die Verkrustung des Kolbeninhalts einzudämmen. Hierauf wurde der Topf mit einem Kupferdeckel verschlossen und dieser mit dem Unterteil fest verschraubt. Durch den Hals des Deckels führt ein Pb-Rohr, das durch einen Polyäthylenschlauch mit dem H_2SO_4 -Vorratsgefäß verbunden ist, bis auf das Niveau der Füllung. Zur Ableitung des rohen SiF_4 dient ein kurzes Kupferrohr. Beide Rohre sind durch einen PVC-Stopfen durch den Deckel geführt. Das rohe SiF_4 wurde

durch 96proz. H_2SO_4 und durch ein auf 220° geheiztes Glasrohr mit Glaswolle geleitet (Abb. 7). Die folgenden Ausfrierflaschen sind mit Glaskugeln gefüllt und werden auf -75° gekühlt, um die letzten Spuren HF und H_2O zu entfernen.

Ausführung der Umsetzungen: Die Umsetzungen erfolgten durch Einleiten von gereinigtem SiF_4 in eine Lösung bzw. Suspension des Amins in Benzol unter Rühren. Bei stark exothermen Reaktionen wurde gekühlt. Nach Beendigung der Reaktion wurde etwa 30 Min. zum Sieden erhitzt und bis zum vollkommenen Erkalten gerührt. Der Niederschlag wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit abgesaugt, in absol. Benzol suspendiert, 1 Stde. kalt gerührt und abermals filtriert. Im Vak. wurden die letzten Spuren Benzol entfernt und die Präparate in trockenen Röhrchen eingeschmolzen.

Tabelle 2. Übersicht über die erhaltenen SiF_4 -Komplexe

Amin	Molver- hältnis Amin: SiF_4	Gefunden					Berechnet			
		% C	% N	% Si	% F	% C	% N	% Si	% F	
Äthylenimin	2:1	24,1	13,9	14,8	40,1	25,3	14,7	14,7	40,0	
p-Chloranilin	2:1	39,8	7,6	7,8	21,4	40,1	7,8	7,8	21,2	
p-Aminophenol	2:1	41,7	8,5	—	23,9	44,7	8,7	—	23,6	
p-Aminobenzoesäure	2:1	41,9	7,1	—	19,2	44,4	7,4	—	20,1	
Chinolin	2:1	56,5	7,2	8,1	22,0	59,9	7,8	7,8	21,0	
β -Naphtylamin	2:1	61,2	6,8	7,5	19,2	61,5	7,2	7,2	19,5	
Piperazin	1:1	26,0	15,1	—	—	25,3	14,7	—	—	
o-Nitroanilin	1:1	28,9	12,3	12,0	32,2	29,8	11,6	11,6	31,4	
o-Phenyldiamin	1:1	33,1	13,0	—	36,7	34,0	13,2	—	35,8	
α, α' -Dipyridyl	1:1	45,8	10,8	11,0	29,3	46,2	10,7	10,8	29,2	
Phenylhydrazin	1:1	35,1	13,0	—	36,7	34,1	13,3	—	36,0	

Äthylenimin wurde über festem NaOH gekocht und unmittelbar in das Reaktionsgefäß eindestilliert.

Piperazin-hexahydrat wurde mehrmals mit NaOH geschmolzen, aus absol. Alkohol umkristallisiert, über festem NaOH im Vak. getrocknet und fraktioniert destilliert.

α, α' -Dipyridyl wurde im Vak. über P_2O_5 getrocknet.

β -Naphtylamin wurde aus Petroläther umkristallisiert und im Vak. über festem Paraffin getrocknet.

Chinolin wurde 5mal je 3 Stdn. mit BaO gekocht und anschließend fraktioniert destilliert.

p-Chloranilin wurde 1 Woche über festem KOH getrocknet und sodann destilliert.

p-Aminobenzoesäure wurde in Aceton gelöst, mit Aktivkohle gekocht, filtriert und die Säure im Filtrat mit Petroläther gefällt. Nach 2maliger Wiederholung dieses Vorganges wurde über P_2O_5 -Paraffin getrocknet.

p-Aminophenol wurde in Äthanol gelöst, unter Zusatz von Aktivkohle erhitzt, nach dem Filtrieren zum Kristallisieren gebracht und die Kristalle

mit Benzol und Petroläther gewaschen. Nach 3maligem Umkristallisieren wurde über P_2O_5 -Paraffin getrocknet.

o-Phenylendiamin wurde 3mal aus Chloroform, *o*-Nitroanilin aus H_2O umkristallisiert und über P_2O_5 getrocknet.

Phenylhydraziniumchlorid wurde mit KOH zu Phenylhydrazin umgesetzt und 2mal im Vak. destilliert.

Den Österreichischen Stickstoffwerken A. G., Linz an der Donau wird für die Unterstützung der Untersuchungen und Herrn Dipl.-Chem. St. Hölzel für die Aufnahme der Infrarotspektren gedankt.