

Zur Kenntnis der Umsetzungsprodukte von Siliciumtetrarhodanid mit Pyridin und Chinolin

Von

E. Schnell und G. Wersin

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 11. April 1961)

Es werden Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen von Siliciumtetrarhodanid mit Pyridin, Chinolin und Isochinolin beschrieben. Das chemische Verhalten in Acetonitril und die elektrische Leitfähigkeit deuten auf die Zusammensetzung $[\text{Si}(\text{NCS})_2\text{B}_2](\text{SCN})_2$, wobei B Pyridin, Chinolin oder Isochinolin sein kann. Röntgen-Pulverdiagramme und Infrarotspektren werden mitgeteilt.

Ähnlich wie Siliciumtetrachlorid¹ reagiert Siliciumtetrarhodanid mit N-Heterocyclen wie Pyridin unter Bildung von festen, farblosen, feinkristallinen Substanzen, die in Benzol schwer löslich sind.

Während aber Siliciumtetrachlorid mit Chinolin nicht reagiert¹, jedoch mit Isochinolin ein einheitliches Reaktionsprodukt ergibt², reagiert Siliciumtetrarhodanid sowohl mit Chinolin als auch mit Isochinolin.

Siliciumtetrarhodanid wurde schon von Reynolds³ dargestellt. Besonders seine benzolische Lösung eignet sich gut zu Umsetzungen mit den genannten Heterocyclen. Die bei der Reaktion entstehenden, in kaltem Benzol schwerlöslichen Substanzen besitzen die Zusammensetzung $\text{Si}(\text{NCS})_4\text{B}_2$, wobei B Pyridin, Chinolin oder Isochinolin sein kann.

Die festen Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen im Vakuum bei etwa 100°. An der Luft sind die Verbindungen relativ beständig, nach längerem Lagern tritt leichte Verfärbung ein. Von Wasser werden

¹ U. Wannagat und R. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 73 (1954).

² E. Schnell und G. Wersin, noch unveröffentlicht.

³ J. E. Reynolds, J. Chem. Soc. [London] **89**, 397 (1906).

sie kaum benetzt und nicht sichtbar angegriffen. Erst alkoholische Kalilauge löst unter Bildung von Natriumsilicat, Natriumrhodanid und freier Base.

Die Röntgenpulverdiagramme (Abb. 1) sind für jede der Substanzen charakteristisch. Kristallisiertes SiO_2 oder $\text{Si}(\text{NCS})_4$ ist in den Verbindungen nicht nachweisbar.

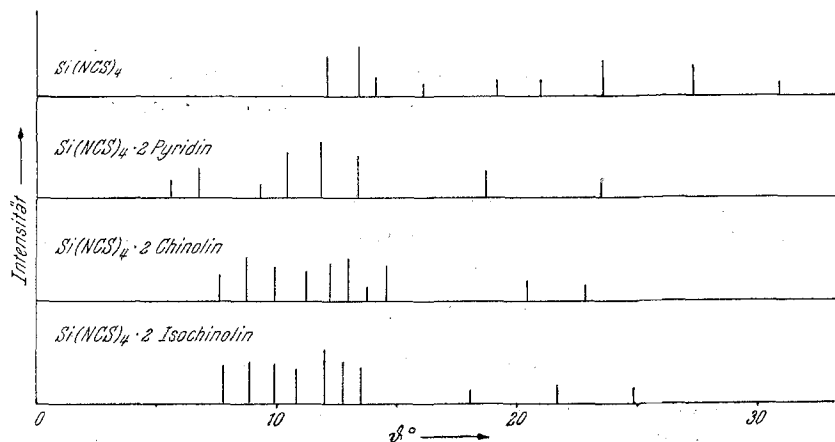


Abb. 1. Röntgenpulverdiagramme

Die Infrarotspektren zeigen, daß die Absorptionsbande der SCN-Gruppierung im Siliciumtetrarhodanid zu relativ niedriger Wellenzahl von 2000 cm^{-1} verschoben ist, während das Maximum im Methylisothiocyanat bei 2120 cm^{-1} (breit) und im Methylthiocyanat bei 2180 cm^{-1} (scharf) liegt (vgl. Miller und White⁴). Zum Vergleich sind die IR-Spektren der obengenannten Verbindungen in Abb. 2 bis 4 wiedergegeben. Wie Anderson⁵ auf Grund der Molrefraktion gezeigt hat, handelt es sich beim Siliciumtetrarhodanid um ein Siliciumtetrakisothiocyanat. Die Verschiebung der Absorptionsbande zu noch kleinerer Wellenzahl als in den Alkylisothiocyanaten dürfte auf den stärker elektropositiven Charakter des Siliciums zurückzuführen sein (vgl. Goubeau und Reyhing^{5a}).

Die beschriebenen Verbindungen von Siliciumtetrarhodanid mit N-Heterocyclen zeigen je eine starke Bande bei Wellenzahlen zwischen 2070 und 2090 cm^{-1} , wie Abb. 5 bis 7 zeigen. In demselben Bereich absorbieren auch anorganische Rhodanide⁶ (2020 bis 2090 cm^{-1}) und Methylisothiocyanat⁴ (2120 cm^{-1}); vgl. Abb. 8 und 3.

⁴ F. A. Miller und W. B. White, Z. Elektrochem. **64**, 701 (1960).

⁵ H. H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 3049 (1947).

^{5a} J. Goubeau und J. Reyhing, Z. anorg. Chem. **294**, 101 (1958).

⁶ F. A. Miller und Ch. H. Wilkins, Analyt. Chem. **24**, 1255, 1264f. (1952).

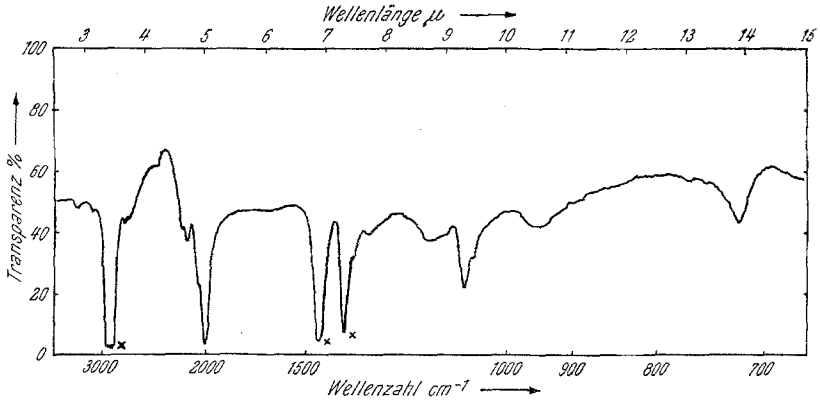


Abb. 2. I. R. Spektrum von Siliciumtetrarhodanid

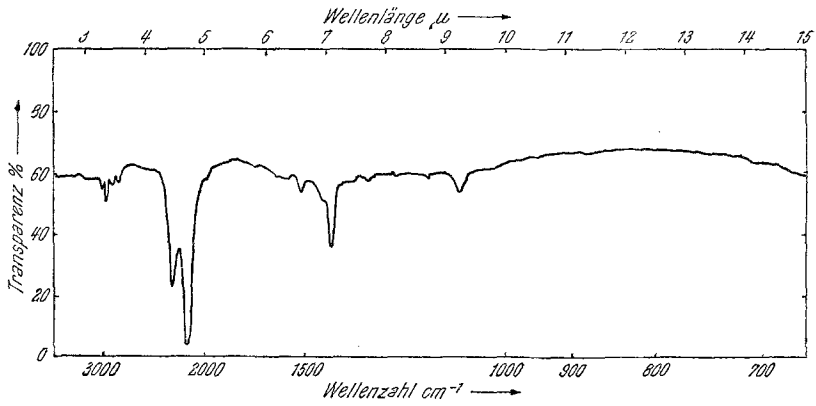


Abb. 3. I. R. Spektrum von Methylisothiocyanat

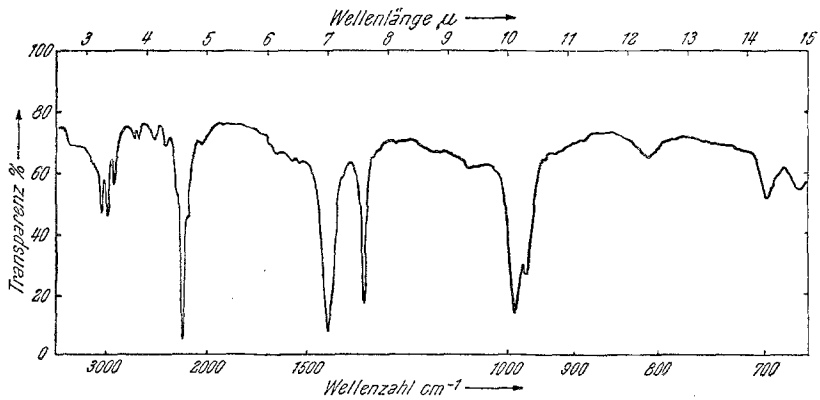
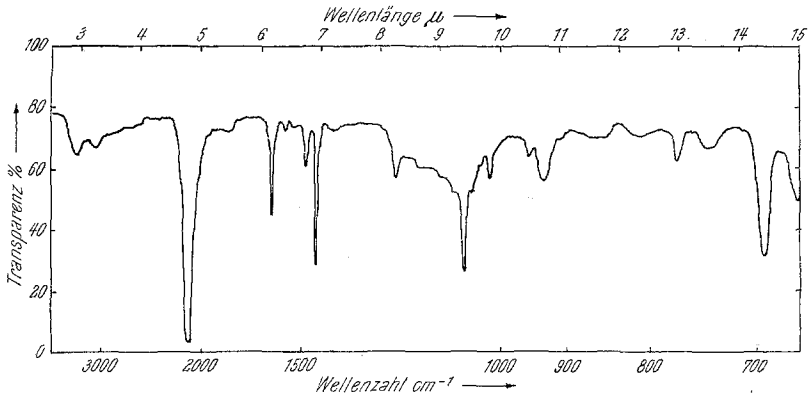
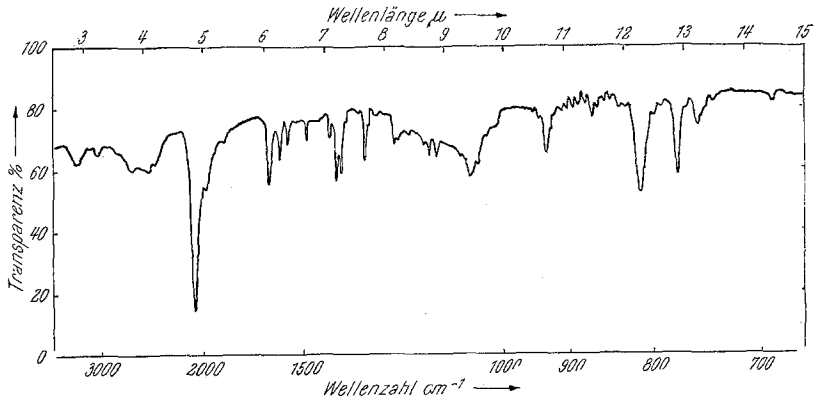
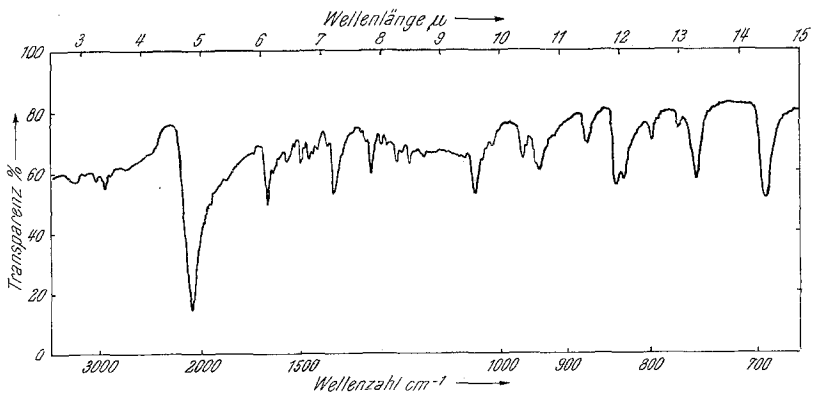


Abb. 4. I. R. Spektrum von Methylthiocyanat

Abb. 5. I. R. Spektrum von $\text{Si}(\text{NCS})_4 \cdot 2$ PyridinAbb. 6. I. R. Spektrum von $\text{Si}(\text{NCS})_4 \cdot 2$ ChinolinAbb. 7. I. R. Spektrum von $\text{Si}(\text{NCS})_4 \cdot 2$ Isochinolin

Auf Grund der IR-Spektren können wir daher nicht unterscheiden, ob eine salzartige Struktur der Zusammensetzung $\text{Si}(\text{NSC})_2\text{B}_2(\text{SCN})_2$ vorliegt, oder ob sechs Liganden um das Silicium angeordnet sind. Wohl dürfte gesichert sein, daß auch in den drei beschriebenen Verbindungen die direkt an Silicium gebundenen Rhodanidgruppen als Isothiocyanatgruppen vorliegen.

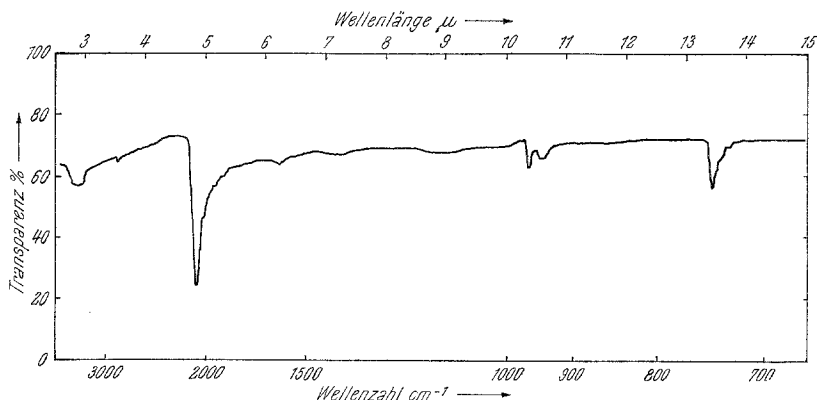


Abb. 8. I. R. Spektrum von Kaliumrhodanid

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeiten in Acetonitril deutet jedoch darauf hin, daß die Verbindungen ionogen aufgebaut sind. Beim Vereinigen von Lösungen von Siliciumtetrarhodanid in Acetonitril und von Pyridin in Acetonitril, die beide eine bestimmte, sehr geringe Leitfähigkeit aufweisen, tritt sofort eine beträchtliche Erhöhung derselben ein, auch wenn man sorgfältigst für Fernhaltung von Feuchtigkeit sorgt.

Die Reaktion von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid mit der benzolischen Lösung der Verbindungen deutet auf SCN-Ionen hin, da die benzolische Lösung von $\text{Si}(\text{NCS})_4$ diese Reaktion nicht gibt. Erst Hinzufügen der entsprechenden Base erzeugt Rotfärbung.

Experimenteller Teil

Darstellung der Ausgangsprodukte

1. *Siliciumtetrarhodanid*: Zur Herstellung von $\text{Si}(\text{NCS})_4^3$ wurden 100 g $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ (0,31 Mole) in 400 ml wasserfr. Benzol aufgeschlämmt und 3 Tage lang unter Schütteln mit 10 g SiCl_4 (0,06 Mole) rückflußgekocht. Der gebildete gelbe Niederschlag von $\text{Pb}(\text{SCN})\text{Cl}$ wurde unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und das farblose Filtrat eingedampft. Der gebildete Rückstand von $\text{Si}(\text{NCS})_4$ wurde aus Benzol umkristallisiert.

Ber. SCN 89,2, Si 10,8. Gef. SCN 89,0, Si 11,0.

Die gleiche Reinheit des Siliciumtetrarhodanides erhielten wir bei Destillation des Rohproduktes im Vak.

2. *Pyridin*, *Chinolin* und *Isochinolin* standen als analysenreine Produkte zur Verfügung und wurden durch einwöchiges Stehen über festem NaOH, Filtration und anschließende Destillation von gelöstem Wasser befreit. Sämtliche Manipulationen wurden in wasserfr. Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

3. *Methylthiocyanat* und *Methylisothiocyanat*: Methylthiocyanat wurde aus Kaliumrhodanid und Dimethylsulfat gewonnen⁷. Sdp. 133°.

Methylisothiocyanat wurde durch Umlagerung von Methylthiocyanat bei 180° im Einschlußrohr⁸ und anschließende frakt. Destillation erhalten. Schmp. 31°, Sdp. 119—121°.

Beide Verbindungen dienten lediglich zum Vergleich der Bande der SCN-Gruppierung im Infrarot.

Durchführung der Reaktionen

Die Reaktionen von Siliciumtetrarhodanid mit Pyridin, Chinolin und Isochinolin wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Auch bei Filtration, Waschen und Trocknen der Reaktionsprodukte wurde sorgfältig auf Fernhaltung von Luftfeuchtigkeit geachtet. Zur benzol. Lösung von Si(NCS)₄ wurde die ebenfalls in wasserfr. Benzol gelöste Base in geringem Überschuß unter Rühren langsam zufließen gelassen. Die Lösung erwärmt sich etwas und der gebildete Niederschlag wurde nach 2stdg. Stehen filtriert, mit Benzol gewaschen und im Vak. getrocknet.

Analysenmethoden

Zur Bestimmung von Rhodanid wurde etwa 10 Min. mit alkohol. KOH rückflußgekocht, bis die Substanz vollständig gelöst war. Nach Ansäuern mit H₂SO₄ wurde SCN⁻ mit Silbernitrat potentiometrisch titriert. Vergleichsweise Bestimmung des SCN als BaSO₄ nach Zersetzung mit Bromwasser und Fällung als BaSO₄ ergab gut übereinstimmende Werte. Zur Bestimmung von Si wurde die Substanz mit einem Gemisch von konz. Ammoniaklösung und Alkohol in einer Platinschale eingedampft, geglüht und als SiO₂ ausgewogen.

Die C,H-Bestimmungen erfolgten mikroanalytisch durch Verbrennung mit Vanadinpentoxyd.

Beschreibung der Verbindungen

Si(NCS)₄ · 2 Pyridin: Farblose Substanz, an der Luft gelblich werdend, schwer löslich in Benzol, etwas löslich in Acetonitril. Wird von Wasser kaum benetzt und nicht sichtbar zersetzt, erst alkohol. KOH bewirkt Auflösung. Über 100° beginnt die Substanz sich zu zersetzen.

C₁₄H₁₀N₄S₄Si. Ber. Si 6,70, SCN 55,52, C 40,18, H 2,41.
Gef. Si 6,8, 6,9, SCN 54,6, 54,8, C 39,13, H 2,82.

Si(NCS)₄ · 2 Chinolin: Farblose Substanz mit analogen Eigenschaften wie die Pyridinverbindung.

C₂₂H₁₄N₄S₄Si. Ber. Si 5,40, SCN 44,81, C 50,90, H 2,72.
Gef. Si 5,35, SCN 43,9, C 51,8, H 3,40.

Si(NCS)₄ · 2 Isochinolin: Farblose, an der Luft rötlich werdende Substanz mit Eigenschaften wie die Pyridinverbindung.

C₂₂H₁₄N₄S₄Si. Ber. Si 5,40, SCN 44,81, C 50,90, H 2,72.
Gef. Si 5,39, SCN 44,3, C 51,4, H 3,20.

⁷ A. W. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **13**, 1350 (1880).

⁸ P. Walden, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 3215, 4301 (1907).

Röntgen-Pulverdiagramme

Die Substanzen wurden in 0,3 mm *Lindemann*-Kapillaren eingeschmolzen. Cu-K α -Strahlung.

Jede der Verbindungen weist ein eigenes Diagramm auf. Si(NCS) $_4$ und SiO $_2$ sind darin nicht nachweisbar.

Infrarotspektren

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektralphotometer „Infracord“ aufgenommen. Lediglich beim Siliciumtetrarhodanid, das sich als empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit erwies, wurde die Nujoltechnik angewandt. Die abgebildeten Spektren der drei Verbindungen und des Kaliumrhodanides wurden aus KBr-Preßlingen gewonnen, doch zeigen auch die Spektren in Nujol dieselben charakteristischen Absorptionsmaxima. Die Methylverbindungen wurden in Substanz aufgenommen. Methylisothiocyanat schmilzt bei 34°, daher wurde die Substanz und die Natriumchloridzelle vor Aufnahme des Spektrums leicht erwärmt. In Abb. 2 sind die Nujolbanden angekreuzt.

Absorptionsmaxima für die SCN-Gruppierung:

Si(NCS) $_4$	2000 cm $^{-1}$
Si(NCS) $_4$ · 2 B	2070—2090 cm $^{-1}$
CH $_3$ SCN	2180 cm $^{-1}$
CH $_3$ NCS	2120 cm $^{-1}$
KSCN	2080 cm $^{-1}$

Leitfähigkeit

Vergleiche der Leitfähigkeiten in Acetonitril ergaben bei 25° C folgende Werte für die spezif. Leitfähigkeiten:

Pyridin	0,035 Mole/l	1,1 · 10 $^{-5}$ Ohm $^{-1}$
Si(NCS) $_4$	0,0175 Mole/l	1,0 · 10 $^{-5}$ Ohm $^{-1}$
Si(NCS) $_4$ Py $_2$	0,0175 Mole/l	1,8 · 10 $^{-3}$ Ohm $^{-1}$

Infolge der relativ geringen Löslichkeit von Si(NCS) $_4$ Py $_2$ in Acetonitril (0,0180 Mole/l) wurden die Leitfähigkeiten nur bei dieser Konzentration der Substanz und den äquivalenten Konzentrationen der Reaktionspartner bestimmt und gelten als Richtwerte. Die Messungen erfolgten unter Ausschluß von Feuchtigkeit und in wasserfr. Lösungsmittel. Eine Reaktion der Verbindung Si(NCS) $_4$ Py $_2$ mit Acetonitril konnte nicht festgestellt werden. Die Verbindung konnte nach mehrtägigem Stehen der Acetonitrillösung wieder unverändert zurückgewonnen werden, was durch Analyse und Pulverdiagramm festgestellt wurde.

Reaktion mit FeCl $_3$

Löst man die Verbindung Si(NCS) $_4$ Py $_2$ in Benzol und fügt einige Tropfen einer benzol. Lösung von FeCl $_3$ zu, so färbt sich die Lösung sofort tiefrot. Erst bei Zusatz eines großen Überschusses von FeCl $_3$ verschwindet diese Rotfärbung wieder. Die benzol. Lösung von Si(NCS) $_4$ gibt diese Reaktion nicht, bei Zugabe von Pyridin jedoch entsteht sofort die Rotfärbung. Wie Pyridin verhalten sich Chinolin, Isochinolin, α, α' -Dipyridyl. Keine Reaktion ergeben Triäthylamin und Dimethylanilin.

Unser Dank gebührt Herrn Doz. Dr. K. *Hohenlohe* für die Diskussion der Infrarotspektren und Zurverfügungstellung des Gerätes.