

Zur Kenntnis der Struktur der Verbindungen von Siliciumtetrafluorid mit Pyridin und Isochinolin

Von

E. Schnell

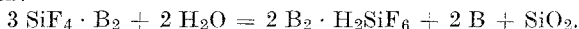
Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck*

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 17. November 1961)

Auf Grund der Infrarotspektren werden die Bindungsverhältnisse in den Verbindungen $\text{SiF}_4 \cdot (\text{Pyridin})_2$ und $\text{SiF}_4 \cdot (\text{Isochinolin})_2$ und deren Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit diskutiert.

IR-Spektren und Röntgendiagramme bestätigen den Verlauf der Zersetzung durch Feuchtigkeit nach folgendem Reaktionsschema:



Herstellung und Eigenschaften der Verbindung $\text{SiF}_4 \cdot (\text{Isochinolin})_2$ werden beschrieben.

Analog dem Pyridin^{1,2} reagiert Isochinolin mit SiF_4 in Benzol unter Bildung einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{SiF}_4 \cdot (\text{Isochinolin})_2$. Analog zusammengesetzt sind die Verbindungen derselben Heterocyclen mit SiCl_4 ^{2,3}. Die Ähnlichkeit der Bildungsbedingungen ließ die Möglichkeit offen, daß es sich hierbei auch um strukturell gleiche Verbindungen handelt.

Da die Hydrolyse etwas anders verläuft als die der SiCl_4 -Verbindungen — die Substanzen rauchen nicht an feuchter Luft (vgl. *Wannagat* und *Schwarz*²) —, wurde diese zuerst untersucht. Während aus den analogen SiCl_4 -Verbindungen bei Hydrolyse das Hydrochlorid der organischen Base neben Kieselsäure und HCl entsteht^{2,3}, konnte hier festgestellt werden,

* Von diesem Institut Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ *A. Comey* und *J. Jackson*, Amer. Chem. J. **10**, 168 und 294 (1888).

² *U. Wannagat* und *R. Schwarz*, Z. allgem. anorg. Chem. **277**, 73 (1954).

³ *E. Schnell* und *G. Wersin*, Mh. Chem. **92**, 1055 (1961).

daß die Verbindungen $\text{SiF}_4 \cdot (\text{Pyridin})_2$ und $\text{SiF}_4 \cdot (\text{Isochinolin})_2$ in das kieselfluorwasserstoffsäure Salz der Base, Kieselsäure und freie Base zerfallen.

Ein Vergleich der Röntgenpulverdiagramme der normaler Zimmerluft von ca. 60% rel. Feuchte ausgesetzten Präparate mit dem entsprechenden Fluorsilikat beweist die Bildung dieser Verbindung (Abb. 1 und 2). Nach 24stdg. Liegen an der Luft verändern sich die Substanzen und ihre Röntgendiagramme nicht mehr.

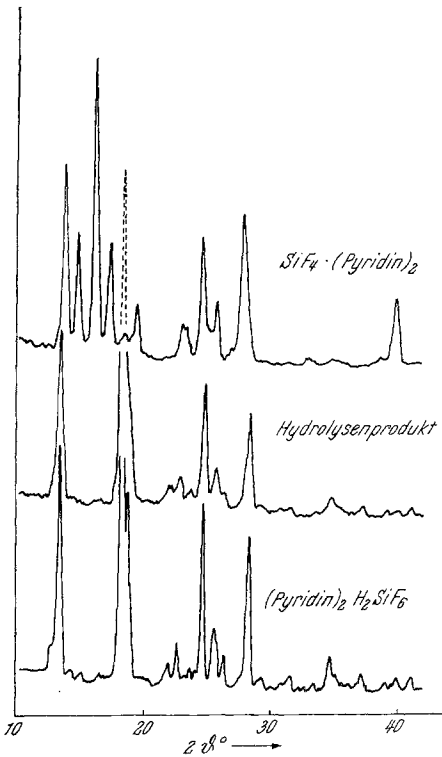


Abb. 1

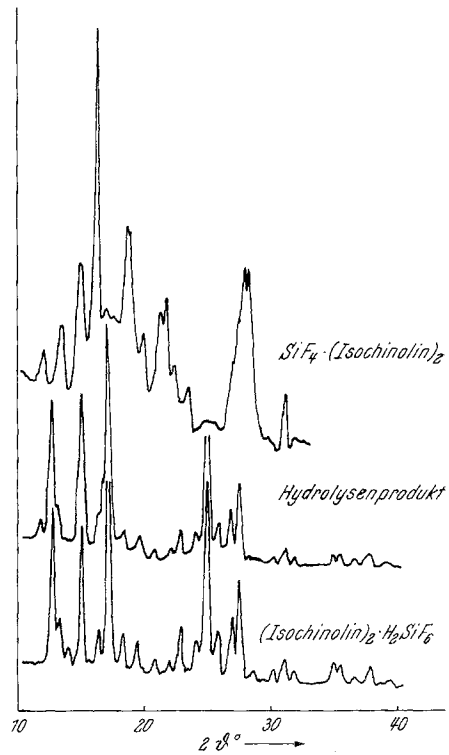
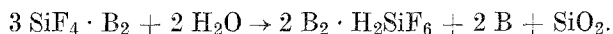


Abb. 2

Abb. 1. Röntgenpulverdiagramme der Pyridinverbindungen
Abb. 2. Röntgenpulverdiagramme der Isochinolinverbindungen

Auch die IR-Spektren (Abb. 3 und 4) der Hydrolysenprodukte und der kieselfluorwasserstoffsäuren Salze der Basen sind praktisch identisch, lediglich eine breite, schwache Bande im Bereich von 1080 cm^{-1} deutet bei den Hydrolysenprodukten auf die Ausscheidung von Kieselsäure hin, die im Röntgendiagramm — da zu feinteilig bzw. „röntgenamorph“ — nicht nachweisbar ist. Da ferner bei der Hydrolyse auch freie Base gebil-

det wird, und zwar etwa ein Drittel der Gesamtmenge der in der Verbindung befindlichen Base, erscheint folgendes Reaktionsschema berechtigt:



Die IR-Spektren lassen auch eine Deutung der Koordinationszahl des Siliciums in diesen Verbindungen zu. Die von *Schnell* und *Wersin*³ im

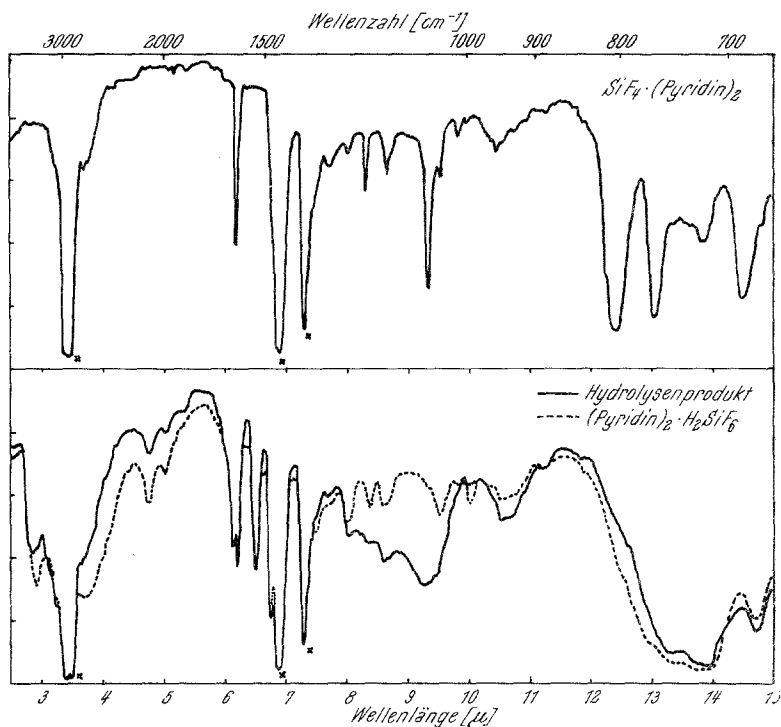


Abb. 3. IR-Spektren der Pyridinverbindungen

Falle der Verbindungen von SiCl_4 mit aromat. N-Heterocyclen auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Lösungen gemachte Annahme, daß es sich um Verbindungen salzartiger Natur handle, in denen das Silicium die Koordinationszahl 4 besitzt, scheint auch bei den Verbindungen $\text{SiF}_4 \cdot (\text{Pyridin})_2$ und $\text{SiF}_4 \cdot (\text{Isochinolin})_2$ berechtigt zu sein. Die für die oktaedrische Koordination des Siliciums charakteristische breite, sehr starke Bande bei etwa 740 cm^{-1} ^{4, 5, 6} tritt erst in den Hydrolysenprodukten

⁴ T. S. Piper und E. G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4318 (1954).

⁵ F. A. Miller und C. A. Wilkins, Anal. Chem. **24**, 1253 (1952).

⁶ V. Gutmann, P. Heilmayer und K. Utvary, Mh. Chem. **92**, 322 (1961).

auf, während sie in den unter Feuchtigkeitsausschluß hergestellten Verbindungen $\text{SiF}_4 \cdot (\text{Pyridin})_2$ und $\text{SiF}_4 \cdot (\text{Isochinolin})_2$ nicht feststellbar ist. Da es schwierig ist, die Substanzen während der Aufnahme der Spektren vollkommen vor Zersetzung durch Feuchtigkeitsspuren zu schützen, zeigt sich bereits nach kurzer Zeit eine Andeutung dieser sonst sehr starken Bande.

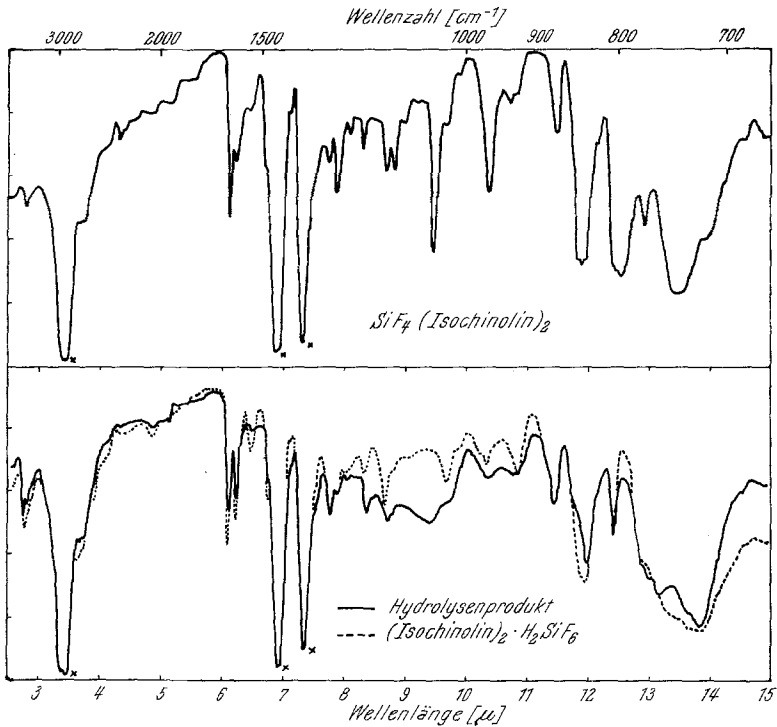


Abb. 4. IR-Spektren der Isochinolinverbindungen

Im Spektrum beider Verbindungen tritt jedoch eine scharfe Bande bei etwa 1065 cm^{-1} und eine Bande bei 800 cm^{-1} auf, die nach der Hydrolyse verschwinden, und an deren Stelle die wesentlich stärkere Bande bei 740 cm^{-1} auftritt. Die Bande bei 1065 cm^{-1} dürfte der Si—F-Schwingung bei tetraedrisch koordiniertem Silicium zuzuordnen sein. SiF_4 zeigt diese Bande bei 1031 cm^{-1} ⁷, Me_3SiF bei 912 cm^{-1} ⁸.

⁷ E. A. Jones, K. S. Kirby-Smith, P. J. H. Woltz und A. H. Nielsen, J. Chem. Phys. **19**, 242 (1951).

⁸ H. Kriegsmann. Z. anorg. allg. Chem. **294**, 113 (1958).

Experimenteller Teil

Darstellung der Verbindungen

$\text{SiF}_4 \cdot (\text{Pyridin})_2$ und $\text{SiF}_4 \cdot (\text{Isochinolin})_2$ wurden durch Einleiten von gereinigtem SiF_4 -Gas in eine 0,2 molare benzol. Lösung der wasserfr. Basen hergestellt. Nach Filtration wurde der gebildete Niederschlag mit absol. Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Um Feuchtigkeit fernzuhalten, wurde stets in einer Atmosphäre von getrocknetem Stickstoff gearbeitet, wenn nötig im Trockenkasten.

Die Darstellung der Fluorosilikate erfolgte aus äquivalenten Mengen etwa 5proz. Kieselfluorwasserstoffsäure und der entsprechenden Base, Eindampfen und Trocknen des Rückstandes im Vak. Die Pyridinverbindung wurde im Vak. sublimiert.

Eigenschaften und Beschreibung der Verbindungen

$\text{SiF}_4 \cdot (\text{Pyridin})_2$ zeigt die schon von *Wannagat* und *Schwarz*³ beschriebenen Eigenschaften.

Ber. Si 10,66, F 29,0. Gef. Si 10,40, F 29,7.

$\text{SiF}_4 \cdot (\text{Isochinolin})_2$ ist eine farblose Substanz, die an feuchter Luft Isochinolin abspaltet.

$\text{SiF}_4(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2$. Ber. C 59,67, H 3,89, N 7,74, Si 7,74, F 20,9.
Gef. C 58,3, H 4,9, N 7,67, Si 7,55, F 20,5.

Röntgenpulverdiagramme

Die Pulverdiagramme (Abb. 1 und 2) wurden mit dem Siemens-Gerät „Kristalloflex 4“ mittels Zählrohrgoniometer und Cu-K α -Strahlung erhalten. Die beiden Verbindungen wurden als Pulver in Glasträger mit kreisrunden Vertiefungen von 1 mm und einem Durchmesser von 25 mm eingestrichen. Durch eine besondere Vorrichtung am Goniometerkopf wurden die Präparate während der Aufnahme stets von getrocknetem Stickstoff umspült. Nach Entfernen dieser Spülvorrichtung konnte durch Aufnahmen innerhalb bestimmter Zeitintervalle der Fortschritt der Zersetzung durch die Luftfeuchtigkeit verfolgt werden. Nach 24stdg. Stehen änderten sich die Röntgendiagramme der entstandenen Verbindungen nicht mehr.

Infrarotspektren

Die IR-Spektren (Abb. 3 und 4) wurden mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer „Infracord“ aufgenommen. Die Suspendierung in Paraffinöl erfolgte im Trockenkasten unter getrocknetem Stickstoff. Die Hydrolysenprodukte und die Fluorosilikate wurden an der Luft mit Paraffinöl verrieben.

In Abb. 3 und 4 sind die Paraffinölbanden angekreuzt. Maxima der diskutierten Absorptionsbanden:

Verbindung	$\nu_{\text{max}}[\text{cm}^{-1}]$	Abb.	Verbindung	$\nu_{\text{max}}[\text{cm}^{-1}]$	Abb.
$\text{SiF}_4 \cdot (\text{Pyridin})_2$	1073	3	$\text{SiF}_4 \cdot (\text{Isochinolin})_2$	1058	4
Hydrolysenprod. von			Hydrolysenprod. von		
$\text{SiF}_4 \cdot \text{Py}_2$	719	3	$\text{SiF}_4 \cdot (\text{Isoch})_2$	722	4
$(\text{Pyridin})_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$	722	3	$(\text{Isochinolin})_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$	722	4