

## Untersuchung der UV-Absorptionsspektren einiger Pyridin-Additionsverbindungen

KARL HENSEN und WALTER SARHOLZ

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 15. August 1968

### *Investigations on the UV-Absorption Spectra of Some Pyridine Addition Compounds*

UV-absorption spectra of the pyridine addition compounds  $\text{PyHCl}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{py}$ ,  $\text{BCl}_3 \cdot \text{py}$ ,  $\text{BBr}_3 \cdot \text{py}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{py}$ ,  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{py}$ ,  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{py}$ ,  $\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ ,  $\text{SiHCl}_3 \cdot 2\text{py}$ ,  $\text{SiBr}_4 \cdot 2\text{py}$ ,  $\text{GeCl}_4 \cdot 2\text{py}$ , and  $\text{PCl}_5 \cdot \text{py}$  were measured. The shift of the long-wave  $\pi - \pi^*$ -pyridine band could be explained by a simple Hückel calculation, using either a positive or a negative  $h_N$  for the pyridine molecule. The charge distribution, resulting from calculation with negative  $h_N$  agrees with those obtained by an *ab-initio*-calculation of McLean for HCN [7] and by a LCAO-calculation, including  $\sigma$ - and  $\pi$ -electrons, for pyridine of Veillard and Berthier [8]. The Lewis acids, forming addition compounds with pyridine, are arranged according to increasing acceptor strength using the results of the Hückel-calculations.

Von den Pyridinaddukten  $\text{PyHCl}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Py}$ ,  $\text{BCl}_3 \cdot \text{Py}$ ,  $\text{BBr}_3 \cdot \text{Py}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Py}$ ,  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{Py}$ ,  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Py}$ ,  $\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{Py}$ ,  $\text{SiHCl}_3 \cdot 2\text{Py}$ ,  $\text{SiBr}_4 \cdot 2\text{Py}$ ,  $\text{GeCl}_4 \cdot 2\text{Py}$  und  $\text{PCl}_5 \cdot \text{Py}$  wurden UV-Absorptionsspektren aufgenommen. Mit Hilfe einfacher Hückelrechnungen gelang es, die Verschiebung der längstwelligsten  $\pi - \pi^*$ -Bande gegenüber der des freien Pyridins qualitativ zu deuten, und zwar sowohl für ein positives als auch für ein negatives  $h_N$  im freien Pyridin. Die für den zweiten Fall erhaltenen  $\pi$ -Ladungsdichten stehen in Einklang mit den Ergebnissen einer *ab initio*-Rechnung für HCN von McLean [7] und denen einer LCAO-Rechnung unter Einschluß von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronen für Pyridin von Veillard und Berthier [8]. Die Additionspartner des freien Pyridins konnten auf Grund der durchgeführten Rechnungen nach wachsender Akzeptorstärke angeordnet werden.

Mesure des spectres d'absorption U.V. des composés de la pyridine:  $\text{PyHCl}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{py}$ ,  $\text{BCl}_3 \cdot \text{py}$ ,  $\text{BBr}_3 \cdot \text{py}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{py}$ ,  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{py}$ ,  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{py}$ ,  $\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ ,  $\text{SiHCl}_3 \cdot 2\text{py}$ ,  $\text{SiBr}_4 \cdot 2\text{py}$ ,  $\text{GeCl}_4 \cdot 2\text{py}$  et  $\text{PCl}_5 \cdot \text{py}$ . Le déplacement de la bande  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la pyridine, a été interprété à l'aide d'un simple calcul Hückel, utilisant une valeur  $h_N$  positive ou négative pour la molécule de pyridine. La distribution de charge résultant de calculs avec  $h_N$  négatif est en accord avec celle obtenue par calcul *ab initio* pour HCN [7] (Mac Lean) et par un calcul LCAO à électrons  $\sigma$  et  $\pi$  pour la pyridine (Veillard et Berthier [8]). Les acides de Lewis qui forment un composé d'addition avec la pyridine sont classés selon le pouvoir accepteur croissant d'après les résultats du calcul Hückel.

### Einleitung

Da das Pyridin Träger eines  $\pi$ -Elektronensystems ist und mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff als Elektronenpaardonator fungiert, kann man durch die Bildung von Additionsverbindungen mit Lewissäuren die  $\sigma$ -Elektronendichte am Pyridinstickstoff verändern und damit indirekt die  $\pi$ -Niveaus und die  $\pi$ -Elektronendichteverteilung des Pyridins beeinflussen. Diese Beeinflussung sollte

sich in einer um so größeren Verschiebung der  $\pi - \pi^*$ -Absorptionsbanden äußern, je stärkere Lewissäuren an der Adduktbildung beteiligt sind. Aus diesem Grunde wurden als Reaktionspartner des Pyridins Lewissäuren unterschiedlicher Stärke ausgewählt: HCl, BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, SiBr<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub> und PCl<sub>5</sub>. Von den Silicium- und den Germaniumhalogeniden wurden Verbindungen des Typs MX<sub>n</sub> · 2Py und von den übrigen Akzeptoren solche des Typs MX<sub>n</sub> · Py dargestellt und UV-spektroskopisch untersucht. Als Vergleichssubstanzen dienten Pyridin und Pyridiniumchlorid. Die Messungen der Absorptionsspektren erfolgte im Spektralbereich von 2200 bis 4000 Å. Nur bei Pyridin, Pyridiniumchlorid und den Borhalogenid-Pyridin-Addukten gelang die Aufnahme von Spektren in Lösung.

### Meßergebnisse

In Tab. 1 sind die längstwelligen Schwingungsmaxima des energieärmsten  $\pi - \pi^*$ -Übergangs für die gelösten Substanzen angegeben.

Da alle übrigen dargestellten Verbindungen in Cyclohexan als Lösungsmittel nur das Pyridinspektrum zeigen, ist zu vermuten, daß Dissoziation vorliegt.

Tabelle 1. Lösungsspektren: längstwellige Schwingungsmaxima der energieärmsten  $\pi - \pi^*$ -Bande

Substanz	$\lambda_0$ [Å]
Pyridin <sup>a</sup>	2630
BF <sub>3</sub> · Py <sup>a</sup>	2643
BCl <sub>3</sub> · Py <sup>a</sup>	2717
BBr <sub>3</sub> · Py <sup>a</sup>	2750
Pyridin <sup>b</sup>	2642
PyHCl <sup>b</sup>	2632
Pyridin <sup>c</sup>	2638
PyHCl <sup>c</sup>	2627

Lösungsmittel: <sup>a</sup> Cyclohexan, <sup>b</sup> Chloroform, <sup>c</sup> Wasser.

Diese Folgerung steht in Einklang mit den von Beattie und Leigh [1] für Lösungen von SiCl<sub>4</sub> · 2Py in Nitrobenzol erhaltenen Resultaten. Von allen Substanzen wurden Feststofftransmissionsspektren aufgenommen<sup>1</sup>. Die Proben ließen sich nach Beschicken einer Gasküvette mit der zu untersuchenden Substanz durch Sublimation eines dünnen Kristallfilms auf die Quarzfenster der Küvette bereiten. Das Abfüllen in die Küvette erfolgte unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß in einem Handschuhkasten. Da bei jeder Substanz eine ausreichende Auflösung der Schwingungsstruktur der längstwelligen  $\pi - \pi^*$ -Bande erfolgte und die Unterschiede zwischen den Feststoffspektren und den Spektren der gelösten Borhalogenid-Pyridin-Addukte und des Pyridiniumchlorids höchstens in der Größenordnung von Lösungsmittelleffekten liegen, wurde das angewandte

<sup>1</sup> Die UV-spektroskopischen Messungen wurden an einem Cary-Spektrographen, Modell 14, der Firma Applied Physics Corporation ausgeführt.

Meßverfahren für die untersuchten Additionsverbindungen als genügend zuverlässig erachtet. Es resultierten folgende Wellenlängen für das längstwellige Schwingungsmaximum der betrachteten Bande:

Tabelle 2. Feststofftransmissionsspektren: Längstwelliges Schwingungsmaximum  $\lambda_0$  der untersuchten  $\pi - \pi^*$ -Bande ( ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ ) und Verschiebungen  $\Delta\lambda_0$  gegenüber dem freien Pyridin in Cyclohexan

Substanz	$\lambda_0$ [Å]	$\Delta\lambda_0$ [Å]
PyHCl	2630	0
BF <sub>3</sub> · Py	2660	30
BCl <sub>3</sub> · Py	2727	97
BBr <sub>3</sub> · Py	2783	153
AlCl <sub>3</sub> · Py	2678	48
AlBr <sub>3</sub> · Py	2710	80
SiF <sub>4</sub> · 2Py	2665	35
SiCl <sub>4</sub> · 2Py	2793	163
SiHCl <sub>3</sub> · 2Py	2756	126
SiBr <sub>4</sub> · 2Py	2887	257
GeCl <sub>4</sub> · 2Py	2768	138
PCl <sub>5</sub> · Py	2667	37

### Behandlung des $\pi$ -Elektronensystems im Pyridin unter dem Einfluß von Elektronenpaarakzeptoren nach der Hückelmethode

Die aus Hückelrechnungen resultierenden Energien für die längstwelligen  $\pi - \pi^*$ -Übergänge der hier betrachteten Moleküle hängen von der Wahl des Coulombintegrals  $\alpha_N$ , der Resonanzintegrale  $\beta_{CC}$  und  $\beta_{CN}$  sowie bei expliziter Berücksichtigung verschiedener Positionen der Kohlenstoffatome auch von deren  $\alpha_C$ -Werten ab.

Die Wirkung eines Elektronenpaarakzeptors auf das Pyridinmolekül sollte man in erster Näherung durch eine Erniedrigung des  $\alpha_N$  beschreiben können, da bei der Adduktbildung das freie Elektronenpaar am Pyridinstickstoff so deformiert wird, daß die  $\sigma$ -Elektronendichte und damit auch deren Abstoßungspotential in bezug auf die  $\pi$ -Elektronen vermindert wird. Eine Erniedrigung des energetischen Parameters  $\alpha_N$  ist aber einer Erhöhung des in der Hückeltheorie gebräuchlichen Parameters  $h_N = (\alpha_N - \alpha_C)/\beta_{CC}$  äquivalent, da alle  $\alpha$  und  $\beta$  negative Größen sind. Bei einer versuchsweisen Lösung der Säkulargleichung für Pyridin mit verschiedenen Werten für  $h_N$  und  $k_{CN} = \beta_{CN}/\beta_{CC}$  ergab sich nachfolgend skizzierte Abhängigkeit der Energiedifferenz  $\Delta\varepsilon$  von  $h_N$ . ( $\Delta\varepsilon$  = Energiedifferenz zwischen oberstem besetzten und unterstem unbesetzten  $\pi$ -Zustand.)

Im Falle  $k_{CN} > 1$  ergibt sich aus der Rechnung für die entsprechende graphische Darstellung ein Plateaubereich. Das Auftreten des Plateaus folgt daraus, daß unter den sechs möglichen Eigenwerten stets  $+\beta$  und  $-\beta$  vorkommen und bei  $k_{CN} > 1$  in einem bestimmten Intervall  $\beta$  zum höchsten besetzten und  $-\beta$  zum niedrigsten unbesetzten Niveau gehört, wodurch  $-\Delta\varepsilon = 2\beta_{CC}$  und somit unabhängig von  $h_N$  wird. Führt man für die dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatome ein anderes  $\alpha_C$  ein ( $\alpha_C \neq \alpha_C'$ ), so verschiebt sich jenes Plateau sowohl horizontal als auch geringfügig vertikal, was in der folgenden Skizze qualitativ dargestellt ist.

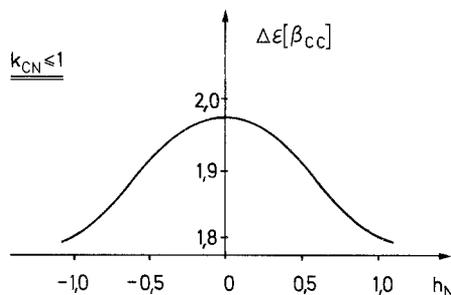


Fig. 1. Berechnete Energie der längstwelligsten  $\pi - \pi^*$ -Bande des Pyridins in Abhängigkeit von  $h_N$  für  $k_{CN} \leq 1$  (qualitativ)

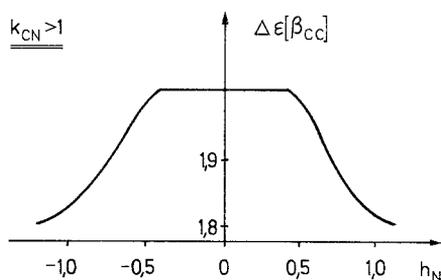


Fig. 2. Berechnete Energie der längstwelligsten  $\pi - \pi^*$ -Bande des Pyridins in Abhängigkeit von  $h_N$  für  $k_{CN} > 1$  (qualitativ)

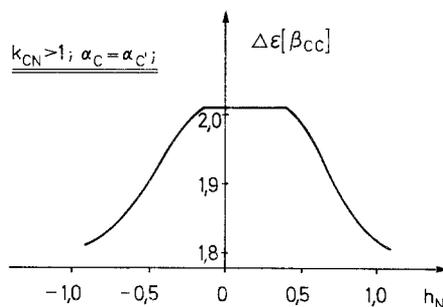


Fig. 3. Berechnete Energie der längstwelligsten  $\pi - \pi^*$ -Bande des Pyridins in Abhängigkeit von  $h_N$  für  $\alpha_C \neq \alpha_{C'}$  (qualitativ)

Nimmt man für Pyridin ein positives  $h_N$  an (Potentialmulde am Stickstoff), wie es in der Literatur stets vorausgesetzt wird (z. B.  $h_N = 0,4$  [2]), so führt eine weitere Erhöhung von  $h_N$  durch einen Elektronenpaarakzeptor zu kleineren Bandenenergien und damit zu größeren Wellenlängen. Dasselbe Resultat zeigt in fast allen Fällen auch das Experiment. Es ist also möglich, anhand der experimentellen Bandenlagen jedem Addukt in sinnvoller Weise einen  $h_N$ -Wert zu-

zuordnen, wenn man für das freie Pyridin  $h_N$  und  $k_{CN}$  festlegt. Mit den üblichen Literaturwerten  $k_{CN} = 1$  und  $h_N = 0,4$  [2] resultieren für die Addukte unter der Annahme gleicher  $\alpha_C$  folgende  $h_N$ :

Tabelle 3.  $h_N$ -Werte für  $k_{CN} = 1$ ,  $-\beta_{CC} = 20320 \text{ cm}^{-1}$

Substanz	$\Delta \tilde{\nu}_{\text{exp}} [\text{cm}^{-1}]$	$h_N$
Pyridin/ $\text{C}_6\text{H}_{12}$	0	0,4
PyHCl	0	0,4
$\text{BF}_3 \cdot \text{Py}$	- 430	0,47
$\text{BCl}_3 \cdot \text{Py}$	-1350	0,62
$\text{BBr}_3 \cdot \text{Py}$	-2080	0,75
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{Py}$	- 680	0,51
$\text{AlBr}_3 \cdot \text{Py}$	-1120	0,58
$\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{Py}$	- 500	0,48
$\text{SiCl}_4 \cdot 2 \text{Py}$	-2220	0,78
$\text{SiHCl}_3 \cdot 2 \text{Py}$	-1740	0,69
$\text{SiBr}_4 \cdot 2 \text{Py}$	-3380	1,00
$\text{GeCl}_4 \cdot 2 \text{Py}$	-1890	0,72
$\text{PCl}_5 \cdot \text{Py}$	- 530	0,49

Bei dieser Parameterwahl nimmt man jedoch in Kauf, daß Rechnungen und Experimente für Benzol und Pyridin nicht konsistent sind, so daß eine Eichung am Pyridinspektrum für  $-\beta_{CC}$  den Wert  $20320 \text{ cm}^{-1}$  liefert.

Überraschend und in unserem physikalischen Modell schwer verständlich erscheint die Konsequenz, daß bei positiven  $h_N$  des freien Pyridins relativ starke Akzeptoren wie  $\text{BF}_3$  und  $\text{SiF}_4$  wegen der nur geringfügigen Verschiebung der Absorptionsbanden auch nur kleine Änderungen von  $h_N$  bewirken sollen. Diese Schwierigkeit wird beseitigt, wenn man für das freie Pyridin von einem (evtl. sogar negativen)  $h_N$  im Bereich des Plateaus ausgeht.

Die Elektronenpaarakzeptoren müßten in diesem Falle  $h_N$  so stark vergrößern (vgl. Fig. 2 bzw. 3), daß eine langwellige Verschiebung resultiert. Die den Pyridinverbindungen mit  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{PCl}_5$  und  $\text{HCl}$  zugeordneten  $h_N$ -Änderungen ständen dann auch in einer sinnvolleren Relation zu den Werten derjenigen Akzeptoren, die die stärksten Verschiebungen hervorrufen, z. B.  $\text{SiBr}_4$  und  $\text{SiCl}_4$ . Da im Plateaubereich eine relativ große Änderung von  $h_N$  keine nennenswerte Bandenverschiebung zur Folge hätte, könnte auch die praktische Invarianz der Pyridinbandenlage bei der Hydrochloridbildung hierdurch erklärt werden (vgl. Tab. 1).

Die hierbei getroffene Parameterwahl  $h_N < 0$  und  $k_{CN} > 1$  (vgl. Tab. 4 und 5) für das freie Pyridin ist etwas ungewöhnlich.  $k_{CN}$  wählt man im allgemeinen kleiner oder gleich 1, weil man zwischen zwei verschiedenartigen Atomen eine schwächere Überlappung annimmt als zwischen zwei gleichartigen und deshalb ein kleineres Resonanzintegral  $\beta_{CN}$  zugrundelegt [2]. Der von Bak [3] gemessene Bindungsabstand  $r_{CN} = 1,34 \text{ \AA}$  ( $r_{CC} = 1,395 \text{ \AA}$ ) läßt jedoch wieder eine stärkere Überlappung erwarten [4]. Wegen der größeren Elektronegativität des Stickstoffs ist es üblich, dem Stickstoffrumpf auch in bezug auf die  $\pi$ -Elektronen ein niedrigeres Potential und damit ein größeres  $h_N$  zuzuordnen als dem Kohlenstoffrumpf ( $h_N > 0$ ). Um die Wahl der Parameter für das freie Pyridin möglichst gut zu

fundieren, suchten wir zu deren Abschätzung geeignete experimentelle Daten anderer N-Heterocyclen heranzuziehen. Aus den Ionisierungsenergien von Pyrazin (10,01 eV) und von *s*-Triazin (10,07 eV) [5] ergeben sich unter Zuhilfenahme der Verschiebung des Maximums der längstwelligsten  $\pi-\pi^*$ -Bande des *s*-Triazins ( $+5800\text{ cm}^{-1} = 0,72\text{ eV}$ ) [6] gegenüber der des Benzols die beiden Lösungen  $k_{\text{CN}} = 1,145$ ,  $h_{\text{N}} = -0,24$  und  $k_{\text{CN}} = 1,133$ ,  $h_{\text{N}} = -0,42$ .

Auf der anderen Seite liefert eine Eichung der beiden Parameter an den experimentellen Bandenverschiebungen von *s*-Triazin ( $+5800\text{ cm}^{-1}$ ) und Pyrazin ( $-100\text{ cm}^{-1}$ ) [6] gegenüber Benzol mit Hilfe der zugehörigen Säkulargleichungen die Werte  $h_{\text{N}} = \pm 0,314$ ,  $k_{\text{CN}} = 1,14$ .

Vergleicht man die aus z. T. verschiedenen Meßgrößen erhaltenen Parameterpaare miteinander, so stellt man bis auf das unbestimmte Vorzeichen von  $h_{\text{N}}$  im zweiten Fall eine gute Übereinstimmung fest. Es erscheint daher gerechtfertigt, das negative Vorzeichen von  $h_{\text{N}}$ , das von den hier durchgeführten Experimenten nahegelegt wird und bei der Eichung an den Ionisierungsenergien resultiert, zumindest als eine diskutabile Ausgangsbasis zu betrachten.

Außerdem ist es noch sinnvoll, den Kohlenstoffatomen, die einem oder zwei Stickstoffatomen benachbart sind, ein anderes  $h_{\text{C}}$  zuzuordnen als den übrigen Kohlenstoffatomen, weil der elektronegativere Stickstoff die  $\sigma$ -Elektronendichte an den Nachbaratomen besonders stark vermindert. Dadurch werden aber die oben durchgeführten Parametereichungen nur insofern berührt, als zu jedem  $h_{\text{N}}$ -Wert  $h_{\text{C}}$  für Kohlenstoffatome mit einem benachbarten Stickstoffatom addiert wird, da in Pyrazin und in *s*-Triazin alle Kohlenstoffatome direkte Nachbarn von Stickstoffatomen sind. Zur Bestimmung von  $h_{\text{C}}$  wurden  $k_{\text{NN}}$  und  $h_{\text{C}}$  variiert, bis für Pyridazin und Pyrimidin die berechneten Verschiebungen der längstwelligsten  $\pi-\pi^*$ -Bande gegenüber der des Benzols den entsprechenden experimentellen Daten ( $+1600$  bzw.  $2600\text{ cm}^{-1}$ ) [6] optimal nahekommen, wobei sich  $h_{\text{C}}$  zu 0,15 ergab. Da für die weiteren Berechnungen die Unterschiede zwischen den oben aufgeführten Parametersätzen nicht wesentlich ins Gewicht fallen, soll im folgenden nur der aus den Spektren der Diazine und des *s*-Triazins gewonnene Parametersatz  $h_{\text{N}} = -0,16$ ,  $h_{\text{C}} = 0,15$ ,  $k_{\text{CN}} = 1,14$  verwandt werden. (Dieses  $h_{\text{N}} = -0,16$  ergibt sich aus dem oben angeführten  $h_{\text{N}} = -0,31$  unter Berücksichtigung des von  $h_{\text{C}} = 0$  auf  $h_{\text{C}} = 0,15$  für benachbarte C-Atome geänderten  $h_{\text{C}}$ .)

Ausgehend von diesem Parametertripel ließ sich die Energie der längstwelligsten  $\pi-\pi^*$ -Bande des Pyridins in Abhängigkeit von  $h_{\text{N}}$  durch Lösung der entsprechenden Säkulargleichung berechnen (Tab. 4 und 5).

Beschreibt man den Einfluß eines Elektronenpaarakzeptors auf das Pyridinmolekül lediglich durch eine Erhöhung von  $h_{\text{N}}$ , so kann jeder untersuchten Pyridin-Additionsverbindung auf Grund der in Tab. 2 wiedergegebenen Bandenverschiebungen gegenüber dem freien Pyridin mit Hilfe von Tab. 4 ein  $h_{\text{N}}$ -Wert zugeordnet werden (Tab. 5).

Da die Änderung von  $h_{\text{N}}$  bei der Adduktbildung als ein Maß für die Akzeptoreigenschaften der Reaktionspartner des Pyridins zu werten ist, führen die Ergebnisse aus Tab. 5 zu folgender Anordnung nach wachsender Akzeptorstärke:  $\text{HCl} < \text{BF}_3 = \text{SiF}_4 = \text{PCl}_5 < \text{AlCl}_3 < \text{AlBr}_3 < \text{BCl}_3 < \text{SiHCl}_3 < \text{GeCl}_4 < \text{BBR}_3 < \text{SiCl}_4 < \text{SiBr}_4$ . Für  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$  und  $\text{BBR}_3$  ist diese Reihenfolge bereits von Holmes *et al.* aufgestellt [9] und von den anderen Autoren [10, 11] partiell

bestätigt worden, jedoch schließen Miller und Onyszchuk [12] aus den Reaktionsenthalpien der Darstellungsreaktionen einiger Siliciumhalogenid-Pyridin-Addukte auf die Reihenfolge  $\text{SiBr}_4 < \text{SiCl}_4 < \text{SiF}_4$ , eine Folge, die uns auch wegen anderer Untersuchungen aber unwahrscheinlich erscheint (vgl. [13]).

Tabelle 4. Berechnete Bandenenergien und -verschiebungen in Abhängigkeit von  $h_N$  für  $k_{\text{CN}} = 1,14$ ,  $h_{\text{C}} = 0,15$ ,  $\beta_{\text{CC}} = -18925 \text{ cm}^{-1}$

$h_N$	$-\Delta\epsilon/\beta_{\text{CC}}$	$\Delta\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$
-0,16	1,988	0
-0,1	2,005	310
0 bis 0,4	2,006	330
0,5	1,989	20
0,6	1,960	- 540
0,7	1,931	-1090
0,8	1,903	-1630
0,9	1,875	-2150
1,0	1,848	-2660
1,1	1,822	-3140
1,2	1,797	-3620

Tabelle 5.  $h_N$ -Werte der untersuchten Pyridinaddukte für  $k_{\text{CN}} = 1,14$ ,  $h_{\text{C}} = 0,15$ ,  $\beta_{\text{CC}} = -18925 \text{ cm}^{-1}$  (aus dem Benzolspektrum)

Substanz	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{exp}} [\text{cm}^{-1}]$	$h_N$
Pyridin/ $\text{C}_6\text{H}_{12}$	0	-0,16
PyHCl	0	0,5
$\text{BF}_3 \cdot \text{Py}$	- 430	0,58
$\text{BCl}_3 \cdot \text{Py}$	-1350	0,75
$\text{BBr}_3 \cdot \text{Py}$	-2080	0,89
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{Py}$	- 680	0,63
$\text{AlBr}_3 \cdot \text{Py}$	-1120	0,71
$\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{Py}$	- 500	0,59
$\text{SiCl}_4 \cdot 2 \text{Py}$	-2220	0,92
$\text{SiHCl}_3 \cdot 2 \text{Py}$	-1740	0,82
$\text{SiBr}_4 \cdot 2 \text{Py}$	-3380	1,15
$\text{GeCl}_4 \cdot 2 \text{Py}$	-1890	0,85
$\text{PCl}_5 \cdot \text{Py}$	- 530	0,59

Stützen lassen sich diese Überlegungen durch eine *ab initio*-Rechnung für HCN von McLean [7], die eine  $\pi$ -Ladungsdichte von 0,97 am Stickstoff und von 1,03 am Kohlenstoff liefert. Ebenso erhalten Veillard und Berthier [8] mit einer LCAO-Rechnung für Pyridin unter Berücksichtigung der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronen am Pyridinstickstoff eine kleinere  $\pi$ -Ladungsdichte als an den Kohlenstoffatomen. Sie finden N: 0,91,  $\text{C}_2$ : 1,11,  $\text{C}_3$ : 0,94,  $\text{C}_4$ : 0,98. Mit unseren Werten ergeben sich zum Vergleich N: 0,90,  $\text{C}_2$ : 1,08,  $\text{C}_3$ : 0,96,  $\text{C}_4$ : 1,02.

## Präparativer Teil

Alle hier untersuchten Additionsverbindungen sind bereits bekannt [14–25]. Sie ließen sich aus über KOH getrocknetem und destilliertem Pyridin und durch Sublimation bzw. Destillation gereinigtem Halogenid bei sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß in benzolischer Lösung darstellen. Die gasförmigen Halogenide wurden mit trockenem Stickstoff in eine Lösung von Pyridin in Benzol eingeleitet und die flüssigen mit einer Injektionsspritze in eine solche Mischung eingetragen. Demgegenüber setzten wir bei den festen Halogeniden zu einer Aufschlämmung in Benzol das Pyridin zu.  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Py}$  und  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{Py}$  konnten durch Kondensation von Pyridin auf das betreffende Halogenid dargestellt werden. Bei der Gewinnung der Borhalogenid-Pyridin-Additionsverbindungen erwies es sich als zweckmäßig, wegen der großen Löslichkeit der Substanzen in Benzol Cyclohexan als Reaktionsmedium zu verwenden. Alle Verbindungen bis auf  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Py}$  und  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{Py}$  ließen sich in einer von Hensen [25] beschriebenen Apparatur darstellen. Der Halogengehalt der Chlor- und Bromverbindungen wurde durch potentiometrische Titration mit  $1/10n$   $\text{AgNO}_3$ -Lösung bestimmt. Es resultierten folgende Analysendaten (in Klammern die theoretischen Werte):

$\text{PyHCl}$  30,68 % (30,68);  $\text{BCl}_3 \cdot \text{Py}$  54,31 % (54,19);  $\text{BBr}_3 \cdot \text{Py}$  72,33 % (72,72);  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Py}$  48,55 % (50,07);  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{Py}$  68,7 % (69,33);  $\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{Py}$  43,08 % (43,22);  $\text{SiHCl}_3 \cdot 2\text{Py}$  36,2 % (36,18);  $\text{SiBr}_4 \cdot 2\text{Py}$  62,57 % (63,18);  $\text{GeCl}_4 \cdot 2\text{Py}$  38,02 % (38,06);  $\text{PCl}_5 \cdot \text{Py}$  61,57 % (61,69). Die Reinheit des  $\text{BF}_3 \cdot \text{Py}$  konnte durch Bestimmung des Schmelzpunktes ( $44^\circ\text{C}$ ) geprüft werden.

Herrn Prof. Dr. Hermann Hartmann danken wir herzlich für die freundliche Unterstützung, die er uns bei dieser Arbeit gewährte. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Bereitstellung finanzieller Mittel.

## Literatur

1. Beattie, I. R., u. G. J. Leigh: *J. inorg. nuclear Chem.* **23**, 55 (1961).
2. Pullman, B., u. A. Pullman: *Rev. mod. Physics* **32**, 428 (1960).
3. Bak, B., L. Hansen u. J. Rastrup-Anderson: *J. chem. Physics* **22**, 2013 (1954).
4. Pariser, R., u. R. G. Parr: *J. chem. Physics* **21**, 767 (1953).
5. Omura, I., H. Baba, K. Higasi u. Y. Kanaoka: *Bull. chem. Soc. Japan* **30**, 633 (1957).
6. Petruska, J.: *J. chem. Physics* **34**, 1120 (1961).
7. McLean, A. D.: *J. chem. Physics* **37**, 627 (1962).
8. Veillard, A., u. G. Berthier: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **4**, 347 (1966).
9. Holmes, R. R., W. P. Gallagher u. R. P. Carter jr.: *J. inorg. Chem.* **2**, 437 (1963).
10. Bax, C. M., A. R. Katritzky u. L. E. Sutton: *J. chem. Soc. (London)* **1958**, 1258.
11. Miller, J. M., u. M. Onyszchuk: *Canad. J. Chem.* **42**, 1518 (1964).
12. — — *J. chem. Soc. (London) (A)* **1967**, 1132.
13. Wannagat, U., F. Vielberg, H. Voss, K. Hensen u. W. Sarholz (in Vorbereitung).
14. van der Meulen, P. A., u. Hugh A. Heller: *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 4404 (1932).
15. Gerrard, W., u. M. F. Lappert: *J. chem. Soc. (London)* **1951**, 1020.
16. Abel, E. W., W. Gerrard u. M. F. Lappert: *J. chem. Soc. (London)* **1957**, 5051.
17. Eley, D. D., u. H. Watts: *J. chem. Soc. (London)* **1952**, 1914.
18. Kablukov, I., u. A. Sakhanov: *J. Russ. phys. chem. Soc.* **41**, 1755 (1909).
19. Comey, A. M., u. F. W. Smith: *Amer. chem. J.* **10**, 294 (1888).
20. Harden, A.: *J. chem. Soc. (Trans.)* **51**, 40 (1887).
21. Reynolds, J. E.: *J. chem. Soc. (Trans.)* **95**, 512 (1909).
22. Beattie, I. R., u. M. Webster: *J. chem. Soc. (London)* **1961**, 1730.
23. Abel, E. W.: *J. chem. Soc. (London)* **1958**, 3746.
24. Wannagat, U., R. Schwarz, H. Voss u. K. G. Knauff: *Z. anorg. allgem. Chem.* **277**, 73 (1954).
25. Hensen, K.: Dissertation, Aachen 1962; — Wannagat, U., K. Hensen u. F. Vielberg: *Mh. Chem.* **99**, 431 (1968).

Priv.-Doz. Dr. K. Hensen  
 Institut für physikalische Chemie der Universität  
 6000 Frankfurt (Main), Robert-Mayer-Str. 11