

# RICHARD MÜLLER und CHRISTIAN DATHE

## Über Silikone, LXXXVIII<sup>1)</sup>

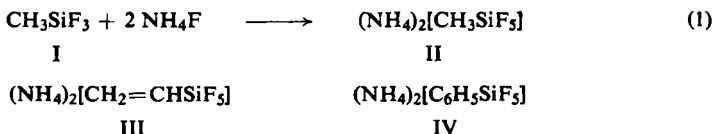
### Darstellung von Organoquecksilberverbindungen mit Hilfe von Organopentafluorosilicaten bzw. Organotrifluorsilanen in wäßriger und alkoholischer Lösung<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie, Radebeul-Dresden

(Eingegangen am 22. Juli 1964)

Organopentafluorosilicate gestatten die Darstellung von Organoquecksilberverbindungen, wie z. B.  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , aus anorganischen Quecksilbersalzen, da sie in wäßriger und alkoholischer Lösung als Organylierungsmittel zu wirken vermögen. An Stelle der Organopentafluorosilicate können vor allem in Gegenwart von Flußsäure auch die Organotrifluorsilane selbst eingesetzt werden.

Organotrifluorsilane unterscheiden sich in einigen Eigenschaften sehr wesentlich von den übrigen Organotrihalogensilanen. Sie sind in den meisten Fällen gegenüber Wasser beständiger; vor allem können sie sich mit Alkali- und Ammoniumfluoriden zu Organopentafluorosilicatkomplexen verbinden. Deren C—Si-Bindung ist leicht spaltbar. Leitet man Organotrifluorsilane, gut darstellbar aus Organotrichlorsilanen mit wäßriger Flußsäure, in wäßrige Lösungen bzw. Suspensionen von Natrium-, Kalium- oder Ammoniumfluorid, so fallen bei entsprechend hoher Konzentration schließlich Natrium-, Kalium- oder Ammoniumorganopentafluorosilicate kristallin aus.



Dabei stören u. U. als Verunreinigung vorhandene Diorganodi- oder Triorganomonofluorsilane nicht, da sie keine Komplexe bilden<sup>3)</sup>. Auf diese Weise können sehr reines II, ferner Ammoniumvinyl-(III) und Ammoniumphenylpentafluorosilicat (IV) gewonnen werden. Die Natrium- und Kalium-Verbindungen sind schwerer löslich. Wir beschränken uns deshalb im folgenden auf die leicht löslichen Ammoniumsalze, obwohl die anschließend beschriebenen Umsetzungen grundsätzlich auch mit jenen möglich sind.

Für die Darstellung von Methylpentafluorosilicaten über das Methyltrifluorsilan sind außer  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  die Destillationsrückstände der (direkten) Synthese von Methylchlorsilanen

<sup>1)</sup> LXXXVII. Mitteil.: H. REUTHER und W. GROCHALSKI, Maschinenbautechn. 13, 438 [1964].

<sup>2)</sup> Teil einer bei der Techn. Univ. Dresden einzureichenden Dissertat. von CHRISTIAN DATHE.

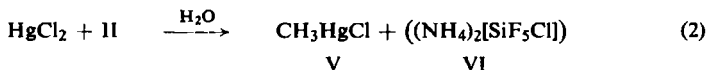
<sup>3)</sup> RICH. MÜLLER und CHR. DATHE, J. prakt. Chem. [4] 22, 232 [1963].

aus Methylchlorid und Silicium-Kupfer-Gemischen ein billiges Ausgangsmaterial. Sie bestehen aus Methylchloropolysilanen, -polysiloxanen und etwas -polysilmethylenen. Während von wasserfreiem Fluorwasserstoff nur die Methylchloropolysiloxane gespalten werden, sprengt wäßrige Flußsäure sowohl diese als auch die Polysilane unter Bildung von Methylfluorsilanen<sup>3)</sup>. Je nach Zusammensetzung der Rückstände erhält man bis zu 54 Gew.-% eines Gemisches von Methylfluorsilanen, wobei die trifunktionelle Komponente stets stark überwiegt und das Verhältnis  $\text{CH}_3\text{SiF}_3 : (\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$  oftmals 10 : 1 beträgt. Daraus kann man das erste durch Umwandlung in den Komplex leicht abscheiden (s. o.).

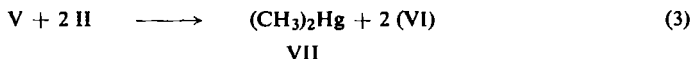
Die Organopentafluorosilicate sind in neutraler Lösung oder als feste Salze verhältnismäßig beständig. Beim Ansäuern oder Erhitzen kehrt sich der Vorgang nach Gl. (1) um, das Organotrifluorsilan und das anorganische Fluorid werden zurückgebildet.

Auffällig ist die gegenüber den Organotrifluorsilanen noch verstärkte Schwächung der C—Si-Bindung, die offenbar durch die erweiterte Bindigkeit des im Komplex enthaltenen Siliciums bedingt wird. Sie gibt die Möglichkeit, die Komplexsalze ähnlich den Grignard-Reagenzien als Alkylierungs- bzw. Arylierungsmittel zu verwenden. Besonders leicht übertragen die Organopentafluorosilicate ihren organischen Rest auf Schwermetallsalze wie die des Silbers, Quecksilbers, Kupfers und Goldes. Die Komplexsalze können dabei wegen ihrer weitaus größeren Beständigkeit gegenüber Wasser, im Gegensatz zu den Grignard-Verbindungen, in wäßriger Lösung eingesetzt werden. Mit Silbernitrat oder -fluorid bilden sich, wie wir zeigen konnten<sup>3)</sup>, farbige Niederschläge der betreffenden Organosilberverbindungen oder ihrer Anlagerungskomplexe mit den Metallsalzen (Phenyl: gelb bis orange; Vinyl: tiefblau; Methyl: gelb). Diese Organo-Silber-Verbindungen sind nicht beständig; sie zerfallen sehr bald in metallisches Silber und Biphenyl bzw. Butadien, Äthan, Methan usw.

Mit Quecksilber-Salzen gelingt es dagegen leicht, die beständigen, z. B. als Saatbeizen oder als Antikonzeptionsmittel<sup>4)</sup> verwendbaren Organoquecksilberverbindungen in Wasser zu erhalten, die bisher entweder mit Hilfe von Grignard-Reagenzien in Tetrahydrofuran<sup>5)</sup> oder mittels aluminiumorganischer Verbindungen<sup>6)</sup> hergestellt worden waren.



Bei genügendem Überschuß von II geht die Reaktion weiter bis zum Dimethylquecksilber (VII).



Da die Reaktionsgeschwindigkeit von Gl. (2) wesentlich größer ist als die von (3), wird erst alles Quecksilber(II)-chlorid in V übergeführt, ehe der Austausch des zweiten Chloratoms erfolgt. Die Menge des als Lösungsmittel verwendeten Wassers

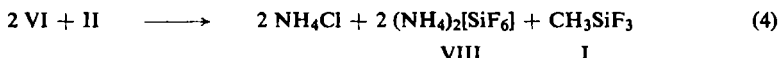
4) W. JÖCHLE, Angew. Chem. **74**, 667 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 537 [1962].

5) Chem. Techn. **16**, 294 [1964].

6) Z. ECKSTEIN, W. DAHLIG, B. HEFNASKI und S. PASYNKIEWICZ, Angew. Chem. **72**, 37 [1960].

ist durch die bei Raumtemperatur verhältnismäßig geringe Löslichkeit des Quecksilber(II)-chlorides festgelegt, die aber durch Zusatz von Ammoniumchlorid erhöht werden kann.

Das nach Gl. (1) und (2) zu erwartende Ammoniumchloropentafluorosilicat (VI) konnte nicht nachgewiesen werden. Beim raschen Zusammengeben konzentrierter Lösungen von II und (durch Zusatz von Ammoniumchlorid „übersättigten“) Quecksilber(II)-chloridlösungen entwich jedoch etwas I. Es wird angenommen, daß anfänglich gebildetes VI in einer Nebenreaktion von noch nicht umgesetztem II fluoriert wurde:



Geringe, unlösliche, weder schmelzende noch sublimierende Beimengungen, die zusammen mit V ausfielen, waren vermutlich durch Verseifen der SiCl-Bindung gebildete Kieselsäure. Diese Nebenreaktionen konnten durch Zusetzen von Flußsäure oder Ammoniumfluorid vermieden werden. Das letzte kann leicht als Verunreinigung in II enthalten sein. Vermutlich bildet es damit ein dem  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ <sup>7)</sup> entsprechendes Doppelsalz. Eine Verbindung der Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_3[\text{CH}_3\text{SiF}_6]$  vermochten wir in reiner Form darzustellen.

Die Bildung des Komplexes und die Organylierung konnten zu einem Einstufenverfahren zusammengezogen werden, indem z. B. I in eine Lösung von Quecksilber(II)-chlorid und Ammoniumfluorid eingeleitet wurde. V bildet sich zwar bereits aus I und Quecksilber(II)-chloridlösungen allein, jedoch waren die Ausbeuten gering; zu deren Erhöhung mußte Ammoniumfluorid zugesetzt werden. Sehr gute Ausbeute an V erhielt man auch durch Ansäuern der Quecksilber(II)-chloridlösung mit Flußsäure.

Die den Organopentafluorosilicaten zugrundeliegende Organopentafluorokieselsäure konnte bisher nicht dargestellt werden, da das Gleichgewicht in Gl. (5) offenbar auf der linken Seite liegt.



Der geringe, wahrscheinlich doch vorliegende Anteil an Organopentafluorokieselsäure genügte aber offenbar, um die Bildung von V zu bewirken. Dimethylquecksilber (VII) wurde bei Verwendung von Flußsäure an Stelle der Organopentafluorosilicate nicht gefunden.

Bei genügendem Fluorwasserstoff-Überschuß konnte die Darstellung von Phenyl- bzw. Methyltrifluorsilan aus den entsprechenden Chlorsilanen mit der Bildung der Organoquecksilberchloride ebenfalls zu einem Einstufenverfahren gekoppelt werden. Tropfte man die Chlorsilane in eine Lösung von Quecksilber(II)-chlorid in Flußsäure, die gegebenenfalls mit Ammoniumchlorid versetzt wurde, so fielen die Organoquecksilberverbindungen sofort aus. Die Reaktionen konnten auch in alkoholischer Lösung durchgeführt werden.

Wir danken Herrn Dr. H. ROTZSCHE für die Bestimmung der C,H-Werte, den Herren Dr. L. HEINRICH und Dr. habil. H. REUTHER für die übrigen analytischen Bestimmungen einschließlich der Brechungsindices.

<sup>7)</sup> J. L. HOARD und M. B. WILLIAMS, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3233 [1962].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Methylquecksilberchlorid* (V): 9.0 g (52 mMol) *Ammoniummethylpentafluorosilicat* (II), in 30 ccm 2-proz. Ammoniumfluoridlösung, wurden mit einer Lösung von 11.2 g (41 mMol) *Quecksilber(II)-chlorid* in 160 ccm Wasser versetzt. Es entstand sofort ein flockiger, farbloser, sich gut absetzender Niederschlag, der abgesaugt, 3mal mit kaltem Wasser gewaschen und über Phosphorpentoxid getrocknet wurde. Rohausb. 9.5 g (92%). Schmp. nach Umkristallisieren aus Äthanol s. Tab.

$\text{CH}_3\text{ClHg}$  (251.1) Ber. C 4.78 H 1.20 Hg 79.89 Gef. C 5.1 H 1.0 Hg 80.3

## Darstellung der Organoquecksilberchloride

mMol Organopenta- fluorosilicat	ccm wäßr. 2-proz. $\text{NH}_4\text{F}$ -Lösung	mMol $\text{HgCl}_2$	ccm $\text{H}_2\text{O}$	-quecksilber- chlorid	% Roh- ausb.	gef.	Schmp. Lit.
52 II	30	41	160	Methyl- (V)	92	167–168°	167° (170°) <sup>9)</sup>
51 III	30	41	160	Vinyl-	92	177°	177–177.5° <sup>10)</sup>
51 IV	66	41	160	Phenyl-	69	249–250°	250–251° <sup>8)</sup> (258°, 271°)

Die Darstellungen von Vinyl- aus III sowie Phenylquecksilberchlorid aus IV erfolgten in gleicher Weise (Tab.).

$\text{C}_2\text{H}_3\text{ClHg}$  (263.1) Ber. C 9.13 H 1.15 Hg 76.24 Gef. C 9.0 H 1.2 Hg 77.9

$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClHg}$  (313.2) Ber. C 23.01 H 1.61 Hg 64.06 Gef. C 23.0 H 1.9 Hg 63.7

*Phenylquecksilbernitrat*: 12.0 g (51 mMol) *Ammoniumphenylpentafluorosilicat* (IV) wurden in 65 ccm 2-proz. Ammoniumfluoridlösung gelöst und einer Lösung von 18.0 g  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (50 mMol) und 15 ccm 2n  $\text{HNO}_3$  in 90 ccm Wasser zugesetzt. Es schieden sich 16.5 g rohes *Phenylquecksilbernitrat* (97%) ab, das nach Umkristallisieren aus Äthanol unter Zers. bei 180° schmolz (Lit.<sup>8)</sup>: 176–186°).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgNO}_3$  (339.7) Ber. C 21.21 H 1.48 Hg 59.05 Gef. C 21.8 H 2.0 Hg 60.0

*Phenylquecksilberacetat*: 12 g (51 mMol) IV, gelöst in 20 g 10-proz. Ammoniumfluoridlösung, wurden mit 16 g (51 mMol) *Quecksilber(II)-acetat* in 100 ccm Wasser zusammengegeben. Den Niederschlag arbeiteten wir, wie beschrieben, auf. Rohausb. 13 g (78%). Schmp. ~ 147° (aus Äthanol) (Lit.<sup>8)</sup>: 149°).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{HgO}_2$  (336.8) Ber. C 28.53 H 2.40 Gef. C 28.9 H 2.7

*Dimethylquecksilber* (VII): Zu einer auf 100° am Rückflußkühler erhitzten Lösung von 82 g (300 mMol) *Quecksilber(II)-chlorid* in 220 ccm Wasser tropften wir unter Rühren 210 g (1200 mMol) in 300 ccm Wasser gelöstes II. Es bildeten sich feste, farblose Abscheidungen, die innerhalb von 30 Min. in ein Öl übergingen, das sich am Boden absetzte. In einer angeschlossenen Kühlfalle wurden 50 g I aufgefangen. Das als Öl abgeschiedene VII (57 g, 83%) wurde abgetrennt und destilliert. Sdp. 91° (Lit.<sup>9)</sup>: 92°);  $n_D^{20}$ : 1.5467 (Lit.<sup>11)</sup>:  $n_D^{20}$ : 1.5473). Beim schwachen Einengen schied sich aus der wäßr. Schicht kristallines, nicht ganz reines *Ammoniumhexafluorosilicat* (VIII) ab (% F gef. 66.8; ber. 63.99; % N gef. 16.2; ber. 15.73).

<sup>8)</sup> Beilstein, Handbuch der organ. Chemie, 4. Aufl., Bd. XVI, S. 953; II. Erg.-W., S. 674.

<sup>9)</sup> Beilstein, I. c. <sup>8)</sup>, Bd. IV, II. Erg.-W., S. 1050.

<sup>10)</sup> M. M. KREEVOY und R. A. KRETCHMER, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2435 [1964]; D. SEYFERTH, J. org. Chemistry **22**, 478 [1957] sowie D. J. FOSTER und E. TOBLER, J. Amer. chem. Soc. **83**, 851 [1961] geben 185–186° bzw. 184–185° an.

<sup>11)</sup> Beilstein, I. c. <sup>9)</sup>, S. 1047.

Erfolgte die Umsetzung unter Verwendung von konz. Quecksilber(II)-chloridlösung bei Raumtemp., so bildete sich das ölige VII innerhalb von 1–2 Stdn.

*Methylquecksilberchlorid (V) aus II unter Zusatz von Ammoniumfluorid:* 25.0 g 45-proz. Ammoniumfluoridlösung (300 mMol  $\text{NH}_4\text{F}$ ) wurden mit 15.0 g (150 mMol) I gesättigt und zu der dadurch entstandenen Lösung von II unter Rühren sehr rasch 142.0 g einer Lösung gegeben, welche Wasser, Quecksilber(II)-chlorid und Ammoniumchlorid im Gewichtsverhältnis 4 : 2 : 1 enthielt (150 mMol  $\text{HgCl}_2$ ). Dabei entwichen  $\sim 2$  g in einer Kühlfalle aufgefangenes I. Das ausgefallene V wurde mit heißem Wasser gewaschen und über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet (27.6 g, 73%). Es schmolz nicht vollständig.

Setzten wir der Lösung von II die äquimolare Menge Ammoniumfluorid als 45-proz. Lösung zu, so erwirkte kein Methyltrifluorsilan (I) und V schmolz praktisch ohne Rückstand (Ausb. 92%).

*Darstellung von  $(\text{NH}_4)_3[\text{CH}_3\text{SiF}_6]$ :* Zu 100 g einer 45-proz. Lösung von Ammoniumfluorid (1200 mMol) in Wasser tropften wir innerhalb von 45 Min. unter Eiskühlung und Schütteln 30 g (200 mMol) Methyltrichlorsilan. Das ausgefallene Salz wurde abgesaugt und das Filtrat (95 g) mit 166 g Methanol versetzt. Den sich bildenden Kristallbrei nutschten wir ab, wuschen ihn einmal mit Methanol und trockneten über  $\text{P}_2\text{O}_5$  (22 g).

$\text{CH}_{13}\text{F}_6\text{N}_3\text{Si}$  (211.2) Ber. C 5.69 H 7.16 F 53.97 N 19.90  
Gef. C 6.1 H 7.5 F 54.1 N 20.1

*Methylquecksilberchlorid (V) aus II im Einstufenverfahren:* 600 g bei Raumtemp. gesätt. Quecksilber(II)-chloridlösung (145 mMol) wurden mit 28.0 g (760 mMol) festem Ammoniumfluorid versetzt und die sich bildenden, farblosen Abscheidungen durch Zugabe von 28.0 g Ammoniumchlorid in Lösung gebracht. Das beim Einleiten von I (Gewichtszunahme der Lösung 13.5 g, 135 mMol) ausfallende V wurde abgesaugt und getrocknet. Rohausb. 27.5 g (82%).

*Umsetzung von Methyltrifluorsilan (I) mit Quecksilber(II)-chloridlösung ohne Zusätze:* Durch 120 g gesätt. Quecksilber(II)-chloridlösung (29 mMol  $\text{HgCl}_2$ ) wurden bei Raumtemp. 30 g I durchgeleitet. Gewichtszunahme der Lösung 5.5 g, 3 g (41%) mit nicht schmelzbarem Rückstand beträchtlich verunreinigtes V wurden abgesaugt.

*Umsetzung von I mit Quecksilber(II)-chloridlösung unter Zusatz von Flußsäure:* 120 g gesätt. wäbr. Quecksilber(II)-chloridlösung wurden mit 16 g  $\sim 75$ -proz. Flußsäure (600 mMol HF) und 6.5 g Ammoniumchlorid versetzt und mit I gesättigt. Es fielen 5.5 g (76%) rückstandlos schmelzendes V aus.

*Umsetzung von I mit Quecksilber(II)-chlorid unter Zusatz von Flußsäure in Äthanol:* Die klare Lösung von 8 g (30 mMol) Quecksilber(II)-chlorid in 75 g Äthanol und 13 g 40-proz. Flußsäure (260 mMol HF) wurde mit I gesättigt. Nach Stehenlassen bei  $-10^\circ$  über Nacht wurden 7 g V abgesaugt (95%). Schmp.  $164^\circ$  (aus Äthanol).

#### *Phenylquecksilberchlorid aus Phenyltrichlorsilan*

a) Zur klaren Lösung von 27 g Quecksilber(II)-chlorid (100 mMol) in 320 ccm Äthanol und 30 g 40-proz. Flußsäure (600 mMol) tropften wir unter Außenkühlung mit Wasser und Schütteln 21 g (100 mMol) Phenyltrichlorsilan. Das Gemisch stand 5 Stdn. bei Raumtemp. und dann über Nacht bei  $-10^\circ$ . Ausb. 25 g (80%). Nach Umkristallisieren aus Äthanol Schmp.  $249-250^\circ$ .

b) Zu 205 g gesätt. wäbr. Quecksilber(II)-chloridlösung (50 mMol  $\text{HgCl}_2$ ), angesäuert mit 15 g 40-proz. Flußsäure (30 mMol HF), wurden 10.5 g (50 mMol) Phenyltrichlorsilan getropft. Das Gemisch wurde wie vorher behandelt. Ausb. 13.5 g (87%), Schmp.  $256-259^\circ$ .

*Methylquecksilberchlorid (V) aus Methyltrichlorsilan:* 570 g gesätt. wäßr. *Quecksilber(II)-chloridlösung* (138 mMol  $\text{HgCl}_2$ ) wurden mit 22 g 75-proz. *Flußsäure* (825 mMol) und  $\sim 3$  g *Ammoniumchlorid* versetzt und dazu 20.5 g (136 mMol) *Methyltrichlorsilan* getropft. Über Nacht schieden sich bei  $-10^\circ$  22 g (65%) *V* ab.

*Analytik:* Die Organoquecksilberverbindungen wurden zur Quecksilber-Bestimmung mit Ammoniumperoxodisulfat und konz. Schwefelsäure aufgeschlossen, die in Lösung gegangenen Quecksilberionen mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt, dieses mit  $\text{CS}_2$  gewaschen und gewogen. Beim Phenylquecksilbernitrat wurde das Quecksilber nach gleichem Aufschluß mit 0.05 *n*  $\text{NH}_4\text{SCN}$  titriert.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff diente ein übliches Halbmikroverfahren. Das Verbrennungsrohr enthielt außer Platinasbest und Kupferoxid noch Magnesiumoxid (zur Zurückhaltung des Fluors der fluororganischen Verbindungen), Silberwolle (zum Entfernen von Chlor und Brom), Silberdraht und Goldschwamm (zum Zurückhalten des Quecksilbers) sowie Bimsstein und Glaswolle (zur Auflockerung).

---