

RICHARD MÜLLER, CHRISTIAN DATHE und DIETER MROSS

Über Silikone, LXXXIX<sup>1)</sup>

## Darstellung von Organopentafluorosilicaten in nichtwäßrigen Lösungsmitteln<sup>2)</sup>

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

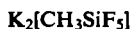
(Eingegangen am 22. Juli 1964)

Die neu aufgefundenen Organopentafluorosilicate<sup>3)</sup>, z. B.  $(\text{NH}_4)_2[\text{CH}_3\text{SiF}_5]$  und  $\text{K}_2[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5]$ , konnten nicht nur „trocken“ und in Wasser, sondern auch in organischen Lösungsmitteln dargestellt werden.

Die von uns als neue Klasse von Verbindungen gefundenen Organopentafluorosilicate, z. B. Ammonium- (I) und Kaliummethylpentafluorosilicat (II), Ammonium- (III) und Kaliumphenylpentafluorosilicat (IV) sowie Natriummethylpentafluorosilicat, können nicht nur in Wasser und durch Überleiten des Organofluorsilans über feste Fluoride<sup>3)</sup>, sondern, was bei diesen ausgesprochen salzartigen Verbindungen nicht ohne weiteres anzunehmen war, auch in polaren und sogar unpolaren organischen Lösungsmitteln erhalten werden. Die Darstellung gelang sowohl in Aceton und Acetonitril als auch in Benzol und Petroläther. Doch zeigte ein Vergleich der erhaltenen Ausbeuten (Tabb. 1 und 2), daß die Reaktionen in polaren Lösungsmitteln leichter als in unpolaren ablaufen.



I



II



III



IV

Die Komplexsalze gaben mit Silbernitratlösung ebenfalls die gefundenen<sup>3)</sup> Farbreaktionen von Gelb bzw. Gelborange nach Schwarz bzw. Grau. Die Farbe beruht auf der Bildung von (stabilisiertem) Methylsilber bzw. Phenylsilber als Zwischenverbindungen und deren schließlichem Zerfall unter Abscheidung von Silber.

Den Herren Dr. habil. H. REUTHER, Dr. H. ROTZSCHE und Dr. L. HEINRICH danken wir für die Überprüfung der Analysen.

<sup>1)</sup> LXXXVIII. Mitteil.: RICH. MÜLLER und CHR. DATHE, Chem. Ber. **98**, 235 [1965], vorstehend.

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

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

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Aceton trockneten wir mit  $K_2CO_3$  und  $CaSO_4$ , Acetonitril mit  $P_2O_5$ . Benzol und Petroläther behandelten wir außer mit  $P_2O_5$  auch mit Natrium. Anschließend wurden die Lösungsmittel destilliert. Der dann noch vorhandene Wassergehalt wurde nach KARL FISCHER bestimmt.

Die Organotrifluorsilane stellten wir aus den Organotrichlorsilanen durch Fluorieren mit  $SbF_3$  wie folgt dar.

**Methyltrifluorsilan:** In einem mit Tropftrichter, Thermometer, Rührer und Rückflußkühler versehenen Gefäß legten wir 400 g *Antimontrifluorid* (225 mMol) vor und tropften innerhalb von 24 Stdn. 300 g (200 mMol) *Methyltrichlorsilan* zu, wobei die Temp. auf etwa 80° anstieg. Sobald genug Flüssigkeit vorhanden war, wurde gerührt und das Gemisch noch 2 Stdn. bei 70–80° gehalten. Das freiwerdende *Methyltrifluorsilan* (196 g, 98% roh) fingen wir in 2 Kühlfallen auf, von denen die erste noch zusätzlich 10 g *Antimontrifluorid* enthielt, und destillierten es anschließend über eine Kolonne nach KOCH-HILBERATH<sup>4)</sup>. Dabei wurden 145 g reines Produkt abgetrennt. Sdp. –29.7 bis –29.2°, Mol.-Gew. 100.7 (Gasdichte nach REGNAULT); ber. für  $CH_3F_3Si$ : 100.1.

**Phenyltrifluorsilan:** In der gleichen Weise tropften wir 422 g *Phenyltrichlorsilan* (200 mMol) innerhalb von 1 Stde. zu 680 g *Antimontrifluorid* (380 mMol), wobei die Temp. auf 110° anstieg. Anschließend wurde noch 1 Stde. bis zum Rückfluß erhitzt und dann das *Phenyltrifluorsilan* über eine einfache Glasrohr-Brücke abdestilliert (Badtemp. bis 150°). Das Rohprodukt (295 g, 91%) reinigten wir durch Rektifikation an einer Fraktionierkolonne, wobei 85% als reines Produkt abgetrennt werden konnten<sup>5)</sup>. Sdp. 102–103°;  $d_4^{20}$  1.210 (Lit.<sup>5)</sup>;  $d_4^{20}$  1.2169).

Ammoniumfluorid wurde, wenn nicht besonders vermerkt, durch Erhitzen im Ammoniakstrom getrocknet und zerkleinert, Kalium- und Natriumfluorid bei 400–450° geglüht. Wir suspendierten die Salze jeweils bei 20° im Lösungsmittel in einem Dreihalskolben, der mit Gaseinleitungsrohr, Rührer, Rückflußkühler und einer sich anschließenden, in Trockeneis/Alkohol-Gemisch gekühlten Kondensationsfalle versehen war. Methyltrifluorsilan verdampften wir und leiteten es bei Raumtemp. durch den Kolben. Nicht absorbiertes Gas wurde kondensiert und anschließend auf dieselbe Art immer wieder durchgeleitet.

Phenyltrifluorsilan tropften wir unmittelbar zu den Fluoriden. Der durch restliches Fluorid verunreinigte Niederschlag wurde abgesaugt, mit dem bei der Reaktion verwendeten Lösungsmittel gewaschen und getrocknet. Die Umsätze berechneten wir aus der Gewichtszunahme der suspendierten Salze, bez. auf eingesetztes Fluorid.

*Ammonium- und Kaliummethyl- bzw. -phenylpentafluorosilicate*

Die Umsetzungen wurden jeweils in gleicher Weise durchgeführt. Als Beispiele werden die Bildungen von Ammoniummethyl- (I) in Aceton und von Ammoniumphenylpentafluorosilicat (III) in Benzol beschrieben.

**Darstellung von I in Aceton:** *Methyltrifluorsilan* wurde 8 Stdn. lang in eine Suspension von 20 g (540 mMol) *Ammoniumfluorid* in 250 ccm *Aceton* ( $H_2O$ -Gehalt: 607 mg/100 ccm Lösungsmittel) eingeleitet, wobei 20 g des Fluorsilans vom suspendierten Salz aufgenommen wurden. Zur Identifizierung lösten wir einen Teil des erhaltenen, aus  $NH_4F$  und I bestehenden

<sup>4)</sup> H. KOCH und F. HILBERATH, Brennstoff-Chem. 21, 197 [1940].

<sup>5)</sup> In der Literatur angegebene Ausb. 47%. W. A. PONOMARENKO, A. D. SNEGOWA und J. P. JEGOROW, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 1960, 244, C. 1963, 1251.

Tab. 1. Darstellung der Methylpentafluorosilicate

Ausgangsstoffe	Lösungsmittel		H <sub>2</sub> O-Gehalt (mg/100 ccm Lösungsmittel)	Reakt.-Zeit (Stdn.)	Vom Fluorid aufgenommenes CH <sub>3</sub> SiF <sub>3</sub> g	mMol	% Umsatz bez. auf NH <sub>4</sub> F bzw. KF und NaF	Analysenwerte F-Gehalt in II (ber. 43.92)
Fluorid	mMol	Verbindung	ccm					
NH <sub>4</sub> F	540	Aceton	250	607	20	200	74	44.0
NH <sub>4</sub> F a)	270	Acetonitril	100	12.52	11	110	82	43.8
NH <sub>4</sub> F a)	270	Benzol	100	79.5	5	50	37	44.4
NH <sub>4</sub> F	270	Petroläther	100	48.4	2	20	15	43.3
KF	172	Aceton	120	813	5	50	58	43.8
KF	344	Acetonitril	150	17.6	10	100	58	43.1
KF	172	Benzol	100	79.5	2	20	22 b)	nicht bestimmt
KF	86	Petroläther	100	48.4	0.25	2.5	6	nicht bestimmt
NaF	119	Acetonitril	100	21.6	5.4	54	90 c)	nicht bestimmt

a) Sehr fein zermahlen.

b) Errechnet aus dem C-Wert (gef. 1.91%; ber. für II 5.55%).

c) Errechnet aus dem C-Wert (gef. 6.19%; ber. für Na<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>SiF<sub>3</sub> 6.51%).

Tab. 2. Darstellung der Phenylpentafluorosilicate

Ausgangsstoffe	Lösungsmittel		H <sub>2</sub> O-Gehalt (mg/100 ccm Lösungsmittel)	Reakt.-Zeit (Stdn.)	Vom Fluorid aufgenommenes C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiF <sub>3</sub> g	mMol	% Umsatz bez. auf NH <sub>4</sub> F bzw. KF	Analysenwerte F-Wert in IV (ber. 34.12)	N- und C-Werte im Festprod.
Fluorid	mMol	Verbindung	ccm						
NH <sub>4</sub> F a)	325	Aceton	100	607	26	160	99	34.2	
NH <sub>4</sub> F a)	325	Acetonitril	100	17.6	25	154	95	34.0	
NH <sub>4</sub> F	162	Benzol	100	79.5	3	19	33 b)		N 22.1 e)
NH <sub>4</sub> F	162	Petroläther	100	48.4	3	19	35 b)		N 22.0 e)
KF	172	Aceton	100	607	14	87	100	33.8	
KF	172	Acetonitril	100	12.52	12	74	86	33.4	
KF	172	Benzol	100	18.78	1	6	10 d)		C 5.33 e)
KF	172	Petroläther	110	48.8	1	6	11 d)		C 5.93 e)

a) Getrocknet durch Spülen mit Aceton.

b) Aus dem N-Wert errechnet.

d) Aus dem C-Wert errechnet.

e) % C in IV: 25.89 (ber.).

c) % N in III: 11.86; % N in NH<sub>4</sub>F: 37.81.

Gemisches in Wasser und fällten daraus durch Zugabe von nahezu gesätt. Kaliumfluoridlösung das schwerer lösliche Kaliumsalz *II* aus. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen über  $P_2O_5$  enthielt *II* 44.0% F, ber. 43.92.

*Darstellung von III in Benzol:* 6 g (162 mMol) *Ammoniumfluorid* suspendierten wir in 100 ccm *Benzol* ( $H_2O$ -Gehalt: 79.5 mg/100 ccm) und tropften 14 g (87 mMol) *Phenyltrifluorsilan* zu. Nach 8 Stdn. Rühren konnten 9 g festes Produkt abgetrennt werden. Das aus  $NH_4F$  und *III* bestehende Gemisch enthielt 22.1% N ( $NH_4F$  ber. N 37.81; *III* ber. N 11.86). Dem gef. N-Wert entspricht ein Gehalt an 61% *III* und damit 33-proz. Umsatz des  $NH_4F$ .

Weitere Umsetzungen sind zusammen mit den oben beschriebenen in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt.

---