

RICHARD MÜLLER, CHRISTIAN DATHE und DIETER MROSS

Über Silikone, LXXXIX¹⁾

**Darstellung von Organopentafluorosilicaten
in nichtwässrigen Lösungsmitteln²⁾**

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

(Eingegangen am 22. Juli 1964)

Die neu aufgefundenen Organopentafluorosilicate³⁾, 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 Kaliummethylpentafuorosilicat (II), Ammonium- (III) und Kaliumphenylpentafuorosilicat (IV) sowie Natriummethylpentafuorosilicat, können nicht nur in Wasser und durch Überleiten des Organofluorsilans über feste Fluoride³⁾, 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 gefundenen³⁾ 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.

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

2) Teil einer bei der Techn. Univ. Dresden einzureichenden Dissertat. von DIETER MROSS.

3) 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 Rückflußkübler 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-HILBERATH⁴⁾. 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 konnten⁵⁾. Sdp. 102–103°; d_{4}^{20} 1.210 (Lit.⁵⁾: 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, Rückflußkübler 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. -phenylpentafuorosilicate

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

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

⁵⁾ 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 Methylpentfluorosilicate

Ausgangsstoffe	Lösungsmittel	H ₂ O-Gehalt	Reakt.-Zeit	Vom Fluorid aufgenommenes CH ₃ SiF ₃	% Umsatz bez. auf NH ₄ F bzw. KF und NaF	Analysenwerte F-Gehalt in II (ber. 43.92)
Fluorid mMol	Verbindung ccm	(mg/100 ccm Lösungsmittel)	(Stdn.)	g mMol		
NH ₄ F 540	Aceton 250	607	8	20	74	44.0
NH ₄ F a) 270	Acetonitril 100	12.52	16	110	82	43.8
NH ₄ F a) 270	Benzol 100	79.5	8	50	37	44.4
NH ₄ F 270	Petroläther 100	48.4	8	20	15	43.3
KF 172	Aceton 120	813	8	50	58	43.8
KF 344	Acetonitril 150	17.6	8	100	58	43.1
KF 172	Benzol 150	79.5	8	20	22 b)	nicht bestimmt
KF 86	Petroläther 100	48.4	16	0.25	6	nicht bestimmt
NaF 119	Acetonitril 100	21.6	6	5.4	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 Na₂[CH₃SiF₃] 6.51 %).

Tab. 2. Darstellung der Phenylpentfluorosilicate

Ausgangsstoffe	Lösungsmittel	H ₂ O-Gehalt	Reakt.-Zeit	Vom Fluorid aufgenommenes C ₆ H ₅ SiF ₃	% Umsatz bez. auf NH ₄ F bzw. KF	Analysenwerte F-Wert in IV (ber. 34.12) C-Werte im Festprod.
Fluorid mMol	Phenytri-fluorsilan	Verbindung ccm	(mg/100 ccm Lösungsmittel)	g mMol		
NH ₄ F a) 325	164	Aceton 100	607	3	26	34.2
NH ₄ F a) 325	164	Acetonitril 100	17.6	4	154	34.0
NH ₄ F 162	87	Benzol 100	79.5	8	3	N 22.1 e)
NH ₄ F 162	87	Petroläther 100	48.4	8	19	N 22.0 e)
KF 172	87	Aceton 100	607	5	14	33.8
KF 172	87	Acetonitril 100	12.52	5	87	33.4
¹⁶ * KF 172	87	Benzol 100	18.78	5	12	C 5.33 e)
KF 172	87	Petroläther 110	48.8	5	74	C 5.93 e)
				1	6	
					10 d)	
					11 d)	

a) Getrocknet durch Spülten mit Aceton.

b) Aus dem N-Wert errechnet.

c) % N in III: 11.86; % N in NH₄F: 37.81.

d) Aus dem C-Wert errechnet.

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

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.
