

## RICHARD MÜLLER und SIGRID REICHEL

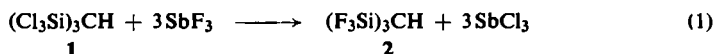
Über Silikone, XCVIII<sup>1)</sup>**Fluorierung von Tris-trichlorsilyl-methan, -chlormethan sowie Tetrakis-trichlorsilyl-methan und Darstellung einiger entsprechender Organopentafluorosilicate<sup>2)</sup>**

Aus dem Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie, Radebeul-Dresden  
(Eingegangen am 18. März 1965)

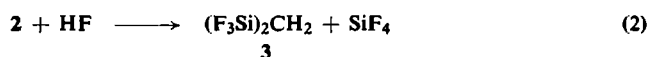
Die Fluorierung von Tris-trichlorsilyl-methan bzw. -chlormethan mit Antimon(III)-fluorid oder auch Zinkfluorid in verschiedenen Lösungsmitteln führte zum Tris-trifluorsilyl-methan bzw. -chlormethan, allerdings verunreinigt mit Bis-trifluorsilyl-methan bzw. -chlormethan. Tetrakis-trifluorsilyl-methan darzustellen gelang nicht. Die hier und früher<sup>3)</sup> beschriebenen Trifluorsilylmethane wurden zu Organopentafluorosilicaten umgesetzt, wobei sich allerdings nur das  $\text{Na}_2(\text{CH}_2\text{ClSiF}_3)$  in befriedigender Reinheit gewinnen ließ.

Bei der Fluorierung von trichlorsilylsubstituierten Methanen und Chlormethanen hatten wir festgestellt, daß die SiC-Bindung mit steigender Anzahl von  $\text{SiCl}_3$ -Gruppen und Chloratomen am Kohlenstoff leichter gespalten wird. Durch Verwendung verbesserter Trennsäulen gelang es, die auftretenden Organofluorsilane gaschromatographisch zu identifizieren und zu trennen<sup>4)</sup>. Um unter möglichst gleichen Bedingungen Luftfeuchtigkeit weitestgehend auszuschalten, fluorierten wir in einer geschlossenen Apparatur und arbeiteten die Reaktionsprodukte in einer Hochvakuumapparatur auf. Mit Hilfe der Fehérschen Gummikappentechnik<sup>5)</sup> konnten die Fluorierungsprodukte ohne Luftzutritt zur gaschromatographischen Analyse gebracht und in Ampullen abgefüllt werden.

Die Fluorierung von Tris-trichlorsilyl-methan (1) mit Antimon(III)-fluorid in Perchloräthylen und Cyclohexen lieferte neben geringen Mengen  $\text{SiF}_4$  mit guter Ausbeute Tris-trifluorsilyl-methan (2), verunreinigt mit etwas Bis-trifluorsilyl-methan (3).



Die trotz Ausheizens an den Wänden der Apparatur haftende Feuchtigkeit hydrolysierte nämlich die SiF-Bindungen zu Fluorwasserstoff, der eine Spaltung der SiC-Bindung bewirkte.



<sup>1)</sup> XCVII. Mittell.: *Rich. Müller und W. Müller*, Chem. Ber. **98**, 2916 (1965).

<sup>2)</sup> Teil einer bei der Techn. Univ. Dresden einzureichenden Dissertat. von *S. Reichel*.

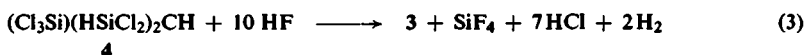
<sup>3)</sup> *Rich. Müller, S. Reichel und Chr. Dathe*, Chem. Ber. **97**, 1673 (1964).

<sup>4)</sup> *H. Rotzsche und S. Reichel*, in Vorbereitung.

<sup>5)</sup> *F. Fehér, G. Kuhlbössel und H. Lühleisch*, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 294 (1960); Dissertat. *H. Lühleisch*, Univ. Köln 1958.

3 nahm bei Vergrößerung der Ansätze ab, da sich dann die Wasserhaut nicht so stark bemerkbar machte.

Die Richtigkeit dieser Ansichten konnte durch Spaltung von Heptachlortrisilyl-methan (4) mit 40-proz. wäßriger Flußsäure erhärtet werden, wobei quantitativ entsprechend (Gl. 3) gaschromatographisch reines 3 gewonnen wurde.

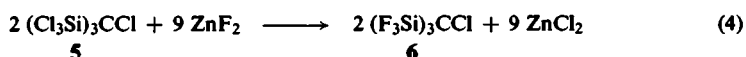


$\text{SiF}_4$  ließ sich als Kaliumhexafluorosilicat abtrennen. 3 war gegen wäßrige Flußsäure beständig.

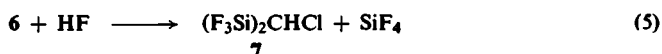
Bei der Fluorierung von 1 in Dibutyläther mit Antimon(III)-fluorid entstanden große Mengen  $\text{SiF}_4$ ; unter Schwarzfärbung schied sich metallisches Antimon ab, und nur geringe Mengen eines Gemisches aus 2 und 3 konnten isoliert werden.

Im Tris-trichlorsilyl-chlormethan (5) ist die SiC-Bindung gegenüber Antimon(III)-fluorid sogar noch empfindlicher als die von 1. Über 70% des in 5 enthaltenen Siliciums gingen in  $\text{SiF}_4$  über, und die Ausbeute an Organofluorsilan-Gemisch lag unter 10%, wobei Tris-trifluorsilyl-chlormethan (6) nicht isoliert werden konnte.

Um doch zu 6 zu gelangen, wurden Zinkfluorid als milderes Fluorierungs- und Perchloräthylen als Lösungsmittel verwendet.

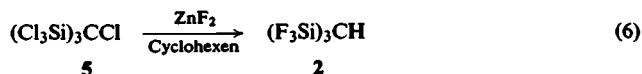


Bei 6 findet entsprechend Gl. (2) zusätzlich eine SiC-Spaltung zu Bis-trifluorsilyl-chlormethan (7) statt:



Das ist in diesem Fall besonders störend, da Zinkfluorid, um fluorierend zu wirken, Spuren Wasser benötigt<sup>6)</sup>, welche durch HF-Bildung verstärkten Ablauf von Gl. (5) verursachen. Das nach Gl. (4) schließlich erhaltene 6 war deshalb stark mit 7 verunreinigt. Infolge Verbrauch des Wassers war die Ausbeute an Fluorierungsprodukten nach Gl. (4) schlecht. Der Beweis, daß Spuren Wasser Spaltung nach Gl. (5) bewirken, wurde durch Umsetzen eines nach Gl. (4) erhaltenen Gemisches von 6 und 7 mit Zinkfluorid erbracht. Der Dampfdruck stieg dabei ständig durch Bildung von  $\text{SiF}_4$  an, und die Menge an 6 nahm zugunsten von 7 ab.

Da in 5 mit drei  $\text{SiCl}_3$ -Gruppen das Chlor am Kohlenstoff mit Cyclohexen bei 200° im Bombenrohr gegen Wasserstoff ausgetauscht wird<sup>7)</sup>, müßte infolge der drei  $\text{SiF}_3$ -Gruppen bei 6 der Austausch schon bei noch tieferen Temperaturen erfolgen. Bei der Fluorierung von 5 in Cyclohexen wurden neben  $\text{SiF}_4$  2, 3 und 7 erhalten:

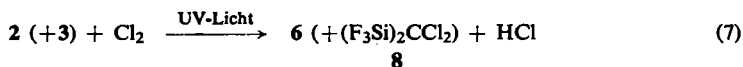


<sup>6)</sup> G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, S. 190, F. Enke Verlag, Stuttgart 1954.

<sup>7)</sup> Winfried Müller, Dissertat. Techn. Univ. Dresden 1964.

3 und 7 entstehen dabei durch HF-Spaltung unter Bildung von  $\text{SiF}_4$  nach Gl. (2) und (5). Die Fluorierung von 5 mit Antimon(III)-fluorid in Dibutyläther führte ähnlich wie die von 1 zu viel  $\text{SiF}_4$ , wobei nur geringe Mengen eines Gemisches aus 2, 3 und 7 entstanden. Metallisches Antimon schied sich dabei nicht ab.

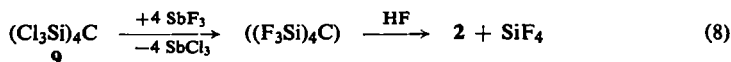
Der Versuch, 6 umgekehrt durch Chlorierung von 2 unter UV-Bestrahlung zu gewinnen,



gelang nur teilweise.

Im Gegensatz zu 1<sup>8)</sup>, das innerhalb von 16 Stdn. quantitativ in 5 überging (Tab. 2), wurde 2 in 40 Stdn. nur zu 8% zu 6 chloriert. Außerdem enthielt das dabei entstehende 6 stets Bis-trifluorsilyl-dichlormethan (8), da zur Chlorierung nur mit 3 verunreinigtes 2 eingesetzt werden konnte.

Die Fluorierung von Tetrakis-trichlorsilyl-methan (9) wurde durch dessen schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sehr erschwert. Mit Antimon(III)-fluorid in Dibutyläther entstand unter  $\text{SiF}_4$ -Bildung lediglich reines 3. In Perchloräthylen verliefen die Umsetzungen sowohl mit Antimon(III)-fluorid als auch mit Zinkfluorid schlecht und ergaben auch nur 3. Offenbar tritt hier die Fluorierung nur unter gleichzeitiger Spaltung durch HF ein:



2 reagiert dann nach Gl. (2) weiter zu 3. Da nur geringe (s. o.) Mengen umgesetzt werden konnten, machte sich die Wasserhaut trotz ausgeheizter Hochvakuum-apparatur besonders bemerkbar.  $\text{H}_2\text{O}$  spaltete entstandenes 2 sofort weiter zu 3.

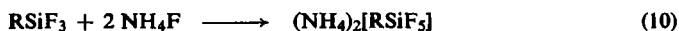
Es ist nicht verwunderlich, daß bei der Fluorierung von 9 SiC-Spaltung eintritt, da 9 sogar schon bei der Methoxylierung gespalten wurde,



während 1 und 5 ohne weiteres die gewünschten Methoxylierungsprodukte gaben<sup>9)</sup>.

#### AMMONIUM- UND NATRIUM-ORGANOPENTAFLUROSILICATE DER TRIFLUORSILYLMETHANE UND -CHLORMETHANE

Trifunktionelle Organofluorsilane der allgemeinen Formel  $\text{RSiF}_3$  bilden mit Fluoriden Organopentafluorosilicate<sup>10)</sup>. Sie lassen sich leicht durch Umsetzen des Organotrifluorsilans oder -chlorsilans mit wäbr. Ammonium-, Kalium- oder Natriumfluoridlösung oder in einem nichtwäbr. Lösungsmittel mit einer Suspension dieser Fluoride darstellen<sup>11)</sup>.



<sup>8)</sup> Rich. Müller und G. Seitz, Chem. Ber. 91, 22 (1958); Dissertat. G. Seitz, Techn. Hochschule Dresden 1954.

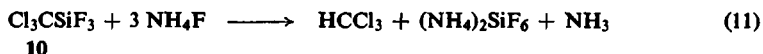
<sup>9)</sup> Rich. Müller und S. Reichel, in Vorbereitung.

<sup>10)</sup> Rich. Müller und Chr. Dathe, J. prakt. Chem. [4] 22, 232 (1963).

<sup>11)</sup> Rich. Müller, Chr. Dathe und D. Mroß, Chem. Ber. 98, 241 (1965).

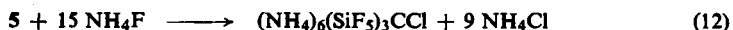
Wir konnten in entsprechender Weise eine Anzahl der Ammoniumorganofluorosilicate der von uns dargestellten Trifluorsilyl-methane und -chlormethane<sup>3)</sup> nach folgenden Arbeitsweisen gewinnen.

a) Die Trifluorsilyl-methane oder -chlormethane wurden mit der äquivalenten Menge Ammoniumfluorid in einem wasserfreien Lösungsmittel so lange gerührt, bis dieses keine Ausgangssubstanz mehr enthält. Bei Einsatz von Trifluorsilyl-mono- ( $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ ) und -dichlormethan ( $\text{F}_3\text{SiCHCl}_2$ ) entstanden die zu erwartenden Komplexe (Tab. 4). Trifluorsilyl-trichlormethan (10) wurde dagegen restlos unter Bildung von Chloroform gespalten:

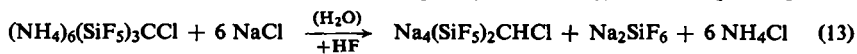


Bis-trifluorsilyl-methan (3) und die beiden Chlormethane 6 und 8 gaben zwar Komplexe, da sich die wäßrigen Lösungen mit Silbernitrat schwarz färbten<sup>10)</sup>; die Analysen stimmten allerdings schlecht mit den berechneten Werten überein. Durch Lösen in 2-proz.  $\text{NH}_4\text{F}$ -Lösung und Fällern mit Methanol ließen sich die Produkte nicht reinigen, da z. T. Hydrolyse bzw. SiC-Spaltungen auftraten. Sie enthielten, was sich auch in den Analysen zu erkennen gibt, die durch SiC-Spaltung entstandenen Verbindungen mit einer  $\text{SiF}_3$ -Gruppe weniger in der Molekel. Zusatz von gesätt. wäßr. NaCl-Lösung zu den wäßr. Lösungen der Ammoniumkomplexe fällte (in den meisten Fällen allerdings auch nicht ganz reine) Natriumkomplexe. Es gelang uns nicht, ein voll befriedigendes Reinigungsverfahren für die im übrigen aber sicher vorliegenden Komplexe zu finden. Der Ammoniumkomplex von 8 spaltete sich in wäßr. Lösung völlig, und nur Natriumhexafluorosilicat konnte isoliert werden. Die Substanzen 2 und 6 setzten wir nicht um, da sie nicht rein vorlagen.

b) Im wasserfreien Lösungsmittel wurde 5 mit überschüssigem Ammoniumfluorid fluoriert und gleichzeitig zum Komplex umgesetzt:



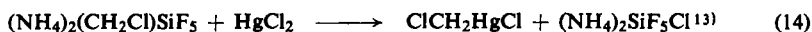
Selbst in Cyclohexen verlief die Komplexbildung des aus 5 entstehenden 6 schneller als die Bildung von 2 (Gl. 6). Als der Ammoniumkomplex, in der Absicht daraus den Natriumkomplex auszufällen, in 2-proz. Ammoniumfluoridlösung gelöst wurde, fiel Ammoniumhexafluorosilicat langsam aus. Er neigt also in wäßr. Lösung genauso, wie es 2 und 6 schon mit Spuren Wasser zeigten (Gl. 2 und 5), zur SiC-Spaltung:



c) Es wurde versucht, die Trichlorsilyl-methane und -chlormethane mit 45-proz. wäßr. Ammoniumfluoridlösung umzusetzen. Hierbei wiederholten sich die beim Lösen der Ammoniumkomplexe in 2-proz. Ammoniumfluoridlösung gemachten Beobachtungen: 10 und 8 spalteten völlig, während bei 1 und 5 nur teilweise SiC-Spaltung auftrat.

Eine wäßr. Ammonium-(chlormethyl)-pentafluorosilicat-Lösung ließ sich ähnlich früheren Beobachtungen<sup>12)</sup> durch Zusatz von gesätt. wäßr. Quecksilber(II)-chloridlösung zu Chlormethylquecksilberchlorid umsetzen:

<sup>12)</sup> Rich. Müller und Chr. Dathe, Chem. Ber. 98, 235 (1965).



Bei den am Kohlenstoff höher chlorierten Ammoniumorganofluorosilicaten traten Nebenreaktionen unter Bildung von Quecksilber(I)-chlorid auf; zu Gl. (14) ähnliche Reaktionen gelangen deshalb nicht.

Wir danken den Herren Dr. rer. nat. *Winfried Müller* für Überlassung der Substanzen 1, 5 und 9, Dr. rer. nat. *H. Rotzsche* und Dr. rer. nat. *L. Heinrich* für die Unterstützung bei den gaschromatographischen Untersuchungen bzw. Durchführung der analytischen Bestimmungen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Luftfeuchtigkeit wurde weitestgehend ausgeschlossen. Die Apparatur bestand aus einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer. Die Gasableitung war über eine durch einen Schiffschen Hahn absperrbare Kühlfalle mit Hilfe eines Kugelschliffes an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen. Nach Vorlegen des Fluorierungsmittels wurde die Apparatur ausgepumpt und ausgeheizt. Anschließend mußte sie über ein Phosphorpentoxid-Rohr wieder belüftet werden, da die Fluorierung nicht im Vakuum durchgeführt werden konnte, weil sonst das Lösungsmittel bei den auftretenden Temperaturen abdampfen würde. Die sich gleich an den Reaktionskolben anschließenden beiden Kühlfallen wurden mit Trockeneis/Alkohol-Gemisch und zwei folgende mit flüssigem Sauerstoff gekühlt. Nach beendeter Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch im Kolben auf 0 bis  $-10^\circ$  abgekühlt und dieser über die Kühlfallen vorsichtig evakuiert. Dabei siedeten das gebildete Organofluorsilan, u. U. etwas Lösungsmittel und restliches  $\text{SiF}_4$  ab, die in den Kühlfallen kondensiert wurden. Durch mehrmaliges Umkondensieren von  $-78$  auf  $-183^\circ$  i. Vak. wurde das Fluorsilan weitgehend vom Lösungsmittel befreit und mit Hilfe der Fehérschen Gummikappentechnik<sup>5)</sup> ohne Zutritt von Luft abgefüllt. Trotz großer Unterschiede im Siedepunkt gelang die Abtrennung der Lösungsmittel nicht quantitativ, so daß die Organofluorsilane meist damit etwas verunreinigt waren. Ebenso ließen sich 2 und 3 (Sdp. 40 und  $36^\circ$ ), sowie 6 und 7 (Sdp. ca. 40 und  $38^\circ$ ) nicht durch Umkondensieren oder Destillation voneinander trennen.

*Fluorierung von Tris-trichlorsilyl-methan (1) mit  $\text{SbF}_3$ :* Zu 118 g (660 mMol) trockenem Antimon(III)-fluorid wurde eine Lösung von 72 g (173 mMol) 1 in 50 ccm Perchloräthylen unter Rühren so zugetropft, daß die Temperatur nicht über  $80^\circ$  anstieg. Nach 2 Stdn. wurde auf  $-3^\circ$  abgekühlt und vorsichtig evakuiert. Dabei kondensierte 2 zum großen Teil in die erste, mit festem  $\text{CO}_2$  gekühlte Falle. 1 g  $\text{SiF}_4$  wurde in der folgenden ersten Falle mit flüss. Sauerstoff aufgefangen. Erhalten wurden 31 g 2, verunreinigt mit 10,8% 3 (Tab. 1).

Bei der Umsetzung in Dibutyläther wurde genauso verfahren. Es entstand dabei sehr viel  $\text{SiF}_4$ . Der im Kolben verbleibende schwarze Rückstand wurde abgesaugt, das Antimon(III)-chlorid mit Benzol und Äthanol herausgewaschen, überschüss. Antimon(III)-fluorid in Wasser gelöst und geringe Mengen Antimonoxyd mit Salzsäure entfernt. Das nunmehr zurückbleibende metallische Antimon enthielt keinen Kohlenstoff.

*Fluorierung von Heptachlorsilylmethan (4) mit 40-proz. Flußsäure zu Bis-trifluorsilylmethan (3):* Zu 400 g 40-proz. Flußsäure (8,0 Mol) in einer 1-l-Polyäthylen-Weithalsflasche, die mit Tropftrichter und Gasableitung nach einer Falle mit Trockeneis/Alkohol und nach einer solchen mit flüss. Sauerstoff versehen war, wurden unter kräftigem Schwenken 160 g (475 mMol) 4 getropft. Dabei erwärmte sich die Flußsäure und 66 g (78%) 3 destillierten ab.

<sup>13)</sup>  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_5\text{Cl}$  geht in  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  über, s. *Rich. Müller, Z. Chemie* 5, 220 (1965).

In der Falle mit flüss. Sauerstoff kondensierten 20 g *Chlorwasserstoff*. Das nach Gl. (3) entstehende  $\text{SiF}_4$  bildete mit dem Fluorwasserstoff im Reaktionsgemisch Hexafluorokieselsäure und wurde durch 250 ccm 45-proz. Kaliumfluorid-Lösung als  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  gefällt. Es wurde abgesaugt, mit Wasser chloridfrei gewaschen, auf einem Tonteller und anschließend im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Ausb. 86 g (83.5%, bez. auf Gl. (3)).

**Fluorierung von Tris-trichlorsilyl-chlormethan (5) mit  $\text{ZnF}_2$ :** Zu 116 g (1.15 Mol) *Zinkfluorid* wurden unter Rühren und gleichzeitigem Erwärmen auf 70° 45 g (0.1 Mol) **5** in 50 ccm Perchloräthylen getropft. Nach 13 Stdn. wurden 7 g  $\text{SiF}_4$  (22.6%, bez. auf das in **5** enthaltene Si) und 10 g *Organofluorsilan* (38.8%, bez. auf den in **5** enthaltenen C) erhalten. Zusammensetzung s. Tab. 1.

**Analysen 6:**  $\text{CClF}_9\text{Si}_3$  (302.6) Ber. F 56.49 Gef. F 56.4

**7:**  $\text{CHClF}_6\text{Si}_2$  (218.6) Ber. F 52.14

Mol.-Gew. 204 (aus Dampfdichte nach Regnault)

Die Ergebnisse der anderen vorgenommenen Umsetzungen s. Tab. 1.

Tab. 1. Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Fluorierungen

mMol Chlor-silan	Fluorierungs-mittel (Mol)	Lösungsmittel	Zeit (Stdn.)	Max.-Temp.	% $\text{SiF}_4$ , bez. auf Si	% Fluor-silan, bez. auf C	GC-Analyse (%)
173 1	0.66 $\text{SbF}_3$	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	2	80°	1.85	68.5	86.86 2 10.84 3
200 1	1.0 $\text{SbF}_3$	Cyclohexen	2.5	75°	8.2	67.2	90.74 2 5.26 3
187 1	1.12 $\text{SbF}_3$	Dibutyläther	5	95°	95.5	8.2	59.8 2 35.6 3
20 1	0.193 $\text{ZnF}_2$	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	8	80°	66.2	28.2	100 3
475 4	8.0 HF	$\text{H}_2\text{O}$	2.5	80°	28.2	78.3	100 3
100 5	1.15 $\text{ZnF}_2$	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	13	90°	22.6	38.8	63.03 6 36.97 7
100 5	1.15 $\text{ZnF}_2$	Cyclohexen	3	72°	29.8	36.9	32.14 3 37.44 7 30.42 2
100 5	1.12 $\text{SbF}_3$	Cyclohexen	6	110°	71.0	7.9	4.44 3 15.16 7 79.94 2
100 5	0.36 $\text{SbF}_3$	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	5	65°	35.3	9.1	100 7
100 5	2.24 $\text{SbF}_3$	Dibutyläther	5	85°	83.4	3.1	43.48 3 1.98 7 44.19 2
30 9	0.13 $\text{SbF}_3$	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	5	86°	25.0	36.2	100 3
24 9	0.194 $\text{ZnF}_2$	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	17	93°	10.2	23.0	100 3
24 9	0.274 $\text{SbF}_3$	Dibutyläther	7	95°	51.0	37.6	100 3

**Chlorierung von 2:** Die Apparatur bestand aus einer Falle (30 ccm) mit Gaseinleitung und Gummikappe zur Probenahme, kleiner Kolonne mit Kühkopf (−40°) und Gasableitung über je zwei auf −78 und −183° gehaltenen Fallen und einem Trockenrohr. Das Chlor wurde über zwei Waschflaschen mit Schwefelsäure getrocknet. Bestrahlt wurde die Apparatur mit einer UV-Lampe von außen.

In 19 g eines aus 28.3 mMol **3** und 51.5 mMol **2** bestehenden Gemisches leitete man unter UV-Bestrahlung, die gleichzeitig zur Aufheizung diente, *Chlor* ein. Die Kopftemperatur betrug −35 bis −40°, wodurch nichtumgesetztes Chlor das Fluorsilan nicht mitreißen sollte. Nach 30 Stdn. betrug der Gehalt an **6** 3.4% und nach 40 Stdn. 8.2%. Trotz des Kühkopfes wurden große Mengen Fluorsilan mitgeführt, die sich nach Abtrennen des Chlors in der Hochvakuumapparatur nicht wesentlich von der Substanz im Reaktionsrohr unterschieden.

Die Chlorierung von **3** und **7** wurde entsprechend vorgenommen. **1** wurde bei 200° in einem 2-l-Dreihalskolben mit Gaseinleitung, Thermometer und Luftkühler chloriert<sup>9)</sup>. Die Bestrahlung erfolgte wie bei **2** (s. Tab. 2). Bedingungen für die gaschromatographischen Analysen s. Tab. 3.

Tab. 2. Ergebnisse der Chlorierung

mMol Ausgangssubstanzen	Dauer (Stdn.)	mMol Endprodukte
28.3 3 + 51.5 2	40	13.1 3 + 12.6 8 + 48.0 2 + 5.4 6
76.1 3	51	39.7 3 + 36.4 8
50.3 7	7	0.5 7 + 49.8 8
2800 1	16	2800 5

Tab. 3. Bedingungen der gaschromatographischen Analysen  
(Raumtemperatur, Säulenlänge 1.5 m, -querschnitt 6 mm)

Substanzen	Füllung der Säule	Trägergas (H <sub>2</sub> /Stde.)
Σ (3 + 6) <sup>a</sup> , 2, 7, 8	20% <i>m</i> -Nitro-toluol auf Sterchamol	3 l
Σ (2 + 3 + 6) <sup>a</sup> , 7, 8	20% Squalan auf Sterchamol	3 l
Σ (6 + 7) <sup>a</sup> , 2, 3, 8	25% Triisobutylen auf Porolith	4 l

<sup>a</sup>) Substanzen in Klammer werden an dieser Säule nicht getrennt.

### Darstellung der Komplexsalze

Die Apparatur bestand aus einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler, der mit einem Trockenrohr verbunden war. Zu einer Suspension von Ammoniumfluorid im wasserfreien Lösungsmittel oder 45-proz. wäbr. Ammoniumfluoridlösung wurde das Organofluor- (Verfahren a) oder -chlorsilan (Verfahren b und c) zugetropft. Anschließend wurde das Gemisch so lange gerührt, bis kein freies Organohalogensilan mehr in der Lösung nachzuweisen war (Probe mit AgNO<sub>3</sub>). Dann saugten wir das feste Produkt ab, wuschen mit absol. Methanol fluorid- bzw. chloridfrei, trockneten auf einem Tonteller und anschließend im Exsikkator über Phosphorpentoxid. Aus der wäbr., Ammoniumfluorid enthaltenden Lösung fiel bei einigen Trihalogensilylmethanen und -chlormethanen (1, 5, 8 und 10) Ammoniumhexafluorosilicat aus. Bei Verfahren c wurde die Lösung meist halbiert und einerseits durch Zusatz von Methanol der Ammoniumkomplex und andererseits durch gesätt. NaCl-Lösung das Natriumsalz ausgefällt. Erster wurde wie oben beschrieben weiterverarbeitet, letztes durch eisgekühltes dest. Wasser chloridfrei gewaschen und wie oben getrocknet. Die Natriumsalze wurden auch durch Lösen der Ammoniumsalze in 2-proz. NH<sub>4</sub>F-Lösung und Versetzen mit gesätt. NaCl-Lösung gewonnen.

Für jedes Verfahren wird nur ein Beispiel beschrieben.

*Umsetzung von Trifluorsilylchlormethan mit Ammoniumfluorid in Acetonitril (a):* 14.5 g (107 mMol) Trifluorsilylchlormethan wurden zu einer Suspension von 8.0 g (217 mMol) Ammoniumfluorid (über Phosphorpentoxid getrocknet) in 100 ccm getrocknetem Acetonitril getropft und 5 Stdn. gerührt, abgesaugt, mit Methanol chloridfrei gewaschen, auf einem Tonteller und anschließend im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Ausb. an Ammonium-(chlormethyl)-pentafluorosilicat 20 g (89%). Die schön kristallisierte Substanz löste sich klar in Wasser und gab mit Silbernitrat eine hellbraune Färbung und schließlich einen grauen Niederschlag. Analysen s. Tab. 4.

*Umsetzung von 5 mit Ammoniumfluorid in Cyclohexen (b):* 22.5 g (50 mMol) in 25 ccm Cyclohexen gelöstes 5 wurden unter Rühren zu 28 g (757 mMol) Ammoniumfluorid in 50 ccm Cyclohexen getropft, 8 Stdn. gerührt und über Nacht stehengelassen. Das feste Produkt wurde abgesaugt und wie bei (a) weiter verarbeitet. 20 g (78%) eines nicht analysenreinen Ammoniumkomplexes von 6 wurden erhalten (Tab. 4). Beim Lösen in 2-proz. Ammoniumfluoridlösung fiel Ammoniumhexafluorosilicat aus. Das mit gesätt. Natriumchloridlösung gefällte Natriumsalz war ebenfalls nicht analysenrein (Tab. 5).

Tab. 4. Analysen der nach verschiedenen Verfahren erhaltenen  $\text{NH}_4\text{F}$ -Komplexe der Trifluorsilyl-methane und -chlormethane

Komplexsalz (Mol.-Gew.)	Methode	Lösungs- mittel	C	H	Cl	F	N
$(\text{NH}_4)_2[(\text{F}_3\text{Si})\text{CH}_2\text{Cl}]$ (208.6)	a c	$\text{CH}_3\text{CN}$ $\text{H}_2\text{O}$	Ber. 5.76 Gef. 4.71	4.83 5.28	16.99 15.3	45.59 47.03	13.46 13.8
$(\text{NH}_4)_2[(\text{F}_3\text{Si})\text{CHCl}_2]$ (243.1)	a c	$\text{CH}_3\text{CN}$ $\text{H}_2\text{O}$	Ber. 4.94 Gef. 4.35	3.72 4.27	29.17 25.1	39.08 40.03	11.54 12.0
$(\text{NH}_4)_2[(\text{F}_3\text{Si})\text{CCl}_3]^*)$ (277.5)	a c	$\text{CH}_3\text{CN}$ $\text{H}_2\text{O}$	Ber. 4.33 Gef. —	2.91 —	38.32 —	34.23 60.56	10.09 15.1
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (178.2)			Gef. — Ber. —	— —	0.16 —	64.19 63.83	18.4 15.72
$(\text{NH}_4)_4[(\text{F}_3\text{Si})_2\text{CH}_2]$ (332.3)	a c	$\text{CCl}_4$ $\text{H}_2\text{O}$	Ber. 3.61 Gef. 4.0	5.46 5.90	— —	57.17 56.04	16.86 17.8
$(\text{NH}_4)_4[(\text{F}_3\text{Si})_2\text{CHCl}]$ (366.8)	a c	$\text{CH}_3\text{CN}$ $\text{H}_2\text{O}$	Ber. 3.28 Gef. 2.09	4.67 6.70	9.66 15.6	51.80 51.31	15.28 23.3
$(\text{NH}_4)_4[(\text{F}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2]$ (401.2)	a c	$\text{CH}_3\text{CN}$ $\text{H}_2\text{O}$	Ber. 3.37 Gef. 1.85	5.29 5.09	5.4 10.8	54.27 53.83	16.3 14.9
$(\text{NH}_4)_6[(\text{F}_3\text{Si})_3\text{CH}]$ (490.5)	c	$\text{H}_2\text{O}$	Ber. 2.45 Gef. 3.0	5.14 5.76	— —	58.11 56.19	17.14 15.5
$(\text{NH}_4)_6[(\text{F}_3\text{Si})_3\text{CCl}]$ (524.9)	b c	Cyclohexen $\text{H}_2\text{O}$	Ber. 2.29 Gef. 2.23	4.61 5.43	6.75 6.0	54.29 54.17	16.01 15.0
			Gef. 2.88	4.55	6.9	56.3	13.0

\*) Es ist nicht der Komplex entstanden, sondern nur  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .Tab. 5. Analysen der Natriumkomplexe  
(aus 2-proz. Ammoniumfluoridlösung umgefällt)

Komplexsalz	C	H	Cl	F	Na
$\text{Na}_2[(\text{F}_3\text{Si})\text{CH}_2\text{Cl}]$ (218.5)	Ber. 5.50 Gef. 5.46	0.92 0.80	16.22 13.9	43.47 42.86	21.04 20.8
$\text{Na}_2[(\text{F}_3\text{Si})\text{CHCl}_2]$ (253.0)	Ber. 4.75 Gef. 5.32	0.40 1.19	28.03 22.0	37.54 37.80	18.18 22.0
$\text{Na}_2[(\text{F}_3\text{Si})\text{CCl}_3]^*)$ (287.4)	Ber. 4.18 Gef. —	— —	37.00 —	33.05 60.57	16.00 24.1
$\text{Na}_2\text{SiF}_6$ (188.1)	Ber. — Gef. —	— —	— —	60.62 60.62	24.45 24.45
$\text{Na}_4[(\text{F}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2]^*)$ (421.0)	Ber. 2.85 Gef. 0.9	— 0.04	16.84 —	45.13 59.95	21.84 24.2
$\text{Na}_2\text{SiF}_6$ (188.1)	Ber. — Gef. —	— —	— —	60.62 60.62	24.45 24.45
$\text{Na}_6[(\text{F}_3\text{Si})_3\text{CCl}]$ (554.6)	Ber. 1.17 Gef. 3.07	— 1.32	6.39 7.0	51.38 54.45	24.87 17.5

\*) Es ist nicht der Komplex entstanden, sondern nur  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .

Ebenso fiel bei der Umsetzung in 45-proz. wäbr. Ammoniumfluoridlösung (c) Ammoniumhexafluorosilicat aus. Der mit Methanol gefällte Ammoniumkomplex von 6 war wahrscheinlich mit dem von 7 verunreinigt.

*Umsetzung von Trichlorsilylchlormethan mit 45-proz. wäbr. Ammoniumfluoridlösung (c):* 61 g (0.5 Mol) *Trichlorsilylchlormethan* wurden unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser zu 300 ccm 45-proz. wäbr. *Ammoniumfluorid*-Lösung (3.25 Mol) getropft und die Lösung halbiert.

1. Hälfte: mit Methanol wurde der Ammoniumkomplex gefällt und wie unter (a) beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute an *Ammonium-(chlormethyl)-pentafluorosilicat* 23 g (66%). Analysen s. Tab. 4.



2. Hälfte: mit gesätt. wäßr. *Natriumchlorid*-Lösung wurde das Natriumsalz gefällt, abgesaugt, mit möglichst wenig eisgekühltem dest. Wasser gewaschen (Komplex löste sich relativ leicht in Wasser) und wie bei (a) weiterverarbeitet. Ausb. 9 g (18%). Verluste ergaben sich aus der verhältnismäßig guten Löslichkeit des Natrium-(chlormethyl)-pentafluorosilicates in Wasser. Analysen s. Tab. 5.

*Umsetzung von  $(\text{NH}_4)_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiF}_5$  mit Quecksilber(II)-chlorid:* 2 g (1 mMol) *Ammonium-(chlormethyl)-pentafluorosilicat* wurden in 15 ccm 2-proz. Ammoniumfluoridlösung gelöst und mit 50 ccm (12 mMol) gesätt. *Quecksilber(II)-chlorid*-Lösung versetzt. Die klare Lösung trübte sich langsam, glänzende Blättchen setzten sich ab und wurden abgesaugt. Aus Äthanol umkristallisiert, ergaben sich 2.5 g (88%) mit Schmp.  $129^\circ$  (Lit.<sup>14</sup>):  $131^\circ$  für  $\text{ClCH}_2\text{HgCl}$ .

<sup>14</sup>) *Beilsteins Handbuch*, III. E.-W., Bd. 1, S. 2609.