

Über Silikone CXI¹

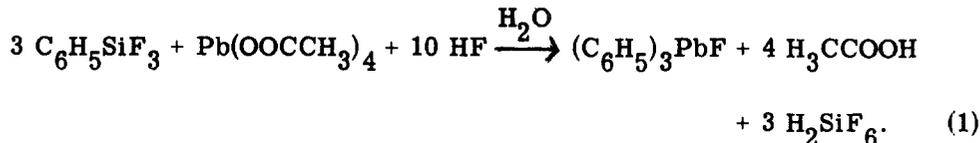
Über die Darstellung von Organobei-, -quecksilber- und
-antimon-Verbindungen mit Hilfe von Organopentafluorosilikaten

R. Müller, S. Reichel und C. Dathe

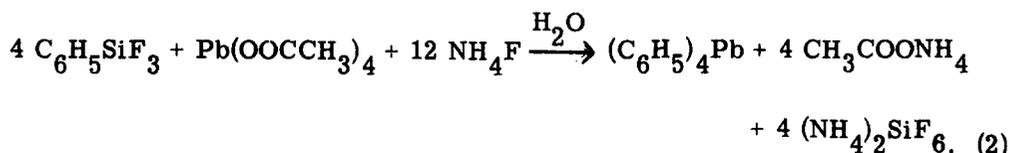
Institut für Silikon- und Fluorkarben-Chemie, Radebeul

(Received 23 January 1967)

UNSERE DARSTELLUNGEN von metallorganischen Gold-, Silber, Kupfer²⁻⁴, Quecksilber^{4,5}, Antimon- und Wismut⁶-Verbindungen in wässrigen Lösungen mit Hilfe von Organopentafluorosilikaten^{4,7,8} oder deren sich hypothetisch bildenden Organofluorokieselsäuren konnten auf die Synthese von Organobleiverbindungen übertragen werden. Als Blei(IV)-salz wurde Blei(IV)-acetat⁹ (I) verwendet. Phenyltrifluorsilan reagierte mit I in wässriger Flusssäure zu Triphenylbleifluorid:



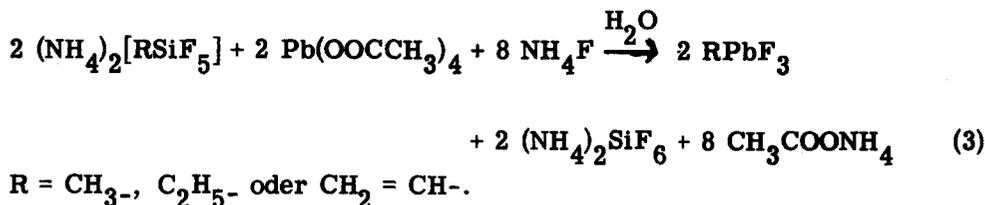
Zugabe von Ammoniumfluorid zum HF=haltigen Reaktionsgemisch änderte an obigem Ablauf (1) nichts. Arbeitete man aber in "neutraler" Lösung mit Ammoniumfluorid allein, so dass sich nun der Komplex $(\text{NH}_4)_2[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5]$ bilden konnte, lief folgender Vorgang ab:



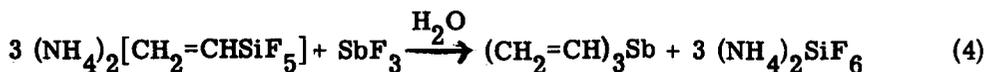
Mit Phenyltriäthoxysilan bzw. -trichlorsilan entstanden aus I mit Flusssäure und Ammoniumfluorid in Wasser Triphenylbleifluorid und in geringen Mengen Tetraphenylblei. Daneben trat Diphenylbleidifluorid auf.

Ammoniummethyl-, -äthyl- und -vinylpentafluorosilikat reagierten mit

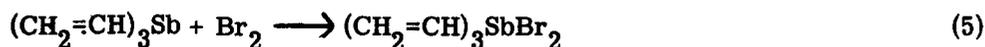
I in wässriger Ammoniumfluoridlösung offenbar nur zu den Monoalkylbleitri-
fluoriden, deren Abtrennung nicht befriedigend gelang.



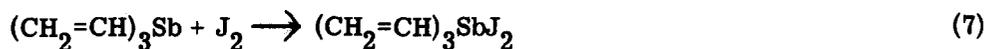
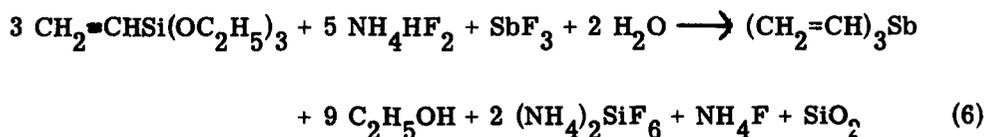
Unsere Mitteilungen⁶ über die Darstellung von Organoantimonverbindungen mit Organofluorosilikatkomplexen können wir durch folgende Umsetzungen ergänzen:



wobei das Trivinylstibin als Trivinylstibindibromid nachgewiesen wurde.

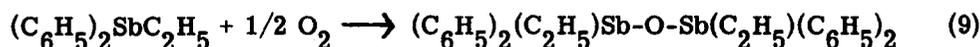
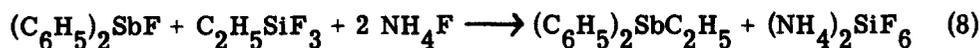


Entsprechend liefen ab:

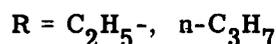
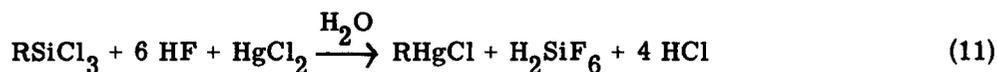
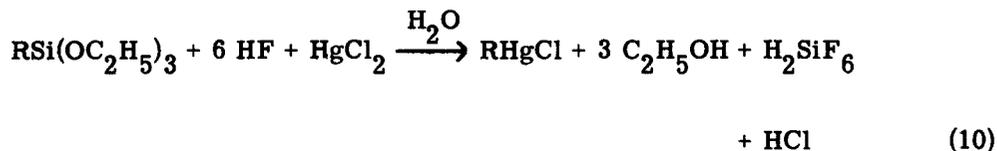


Aus der Mutterlauge des Trivinylstibindijodids schied sich das bisher nicht bekannte Bis-trivinylstibinjodid-oxid $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SbJ}-\text{O}-\text{JSb}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ als farbloses, kristallines Pulver ab, das sich sowohl in Wasser als auch in Chloroform, Benzol und Methanol gut löste.

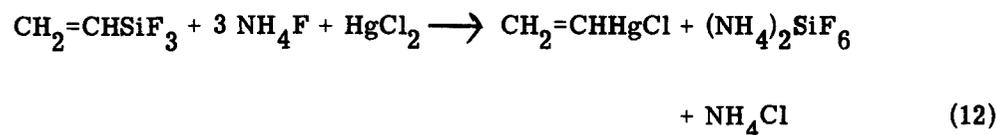
Aus Diphenylantimon (III) fluorid und Ammoniumfluorid konnte in Eisessig mit Äthyltrifluorsilan und anschließender Oxidation mit Jod und Sauerstoff eine kleine Menge schwer zu reinigenden Bis-diphenyläthylstibinjodid-oxid als glänzende Blättchen erhalten werden.



Unseren Versuchen über Gewinnung von Organoquecksilberverbindungen^{4, 5} können wir noch die folgenden hinzufügen:



Ohne Abtrennung des auftretenden Organofluorosilikates vermochte verwirklicht zu werden:



Aus Fluor- und Äthoxysilanen erhält man höhere Ausbeuten an Organoquecksilberchloriden als aus Organochlorsilanen.

Wir danken den Herren Dr. L. Heinrich, Dr. H. Rotzsche und Dr. habil. H. Reuther für Durchführung der Analysen und Molgewichtsbestimmungen.

Experimentelles

Triphenylbleifluorid

44 g (0,1 Mol) Blei(IV)-acetat wurden in 85 g (1 Mol) 45%iger wässriger Ammoniumfluoridlösung und 85 g (1,7 Mol) 40%iger Flusssäure suspendiert und 81 g (0,5 Mol) Phenyltrifluorsilan unter Wasserkühlung und Rühren

zugetropft. Innerhalb von 30 Min. setzten wir 100 ml 2%ige Ammoniumfluorid-Lösung zu, saugten ab, wuschen so lange, bis kein Ammoniumhexafluorosilikat mehr nachzuweisen war, mit Wasser und schliesslich zweimal mit Alkohol. Der Rückstand wurde auf einem Tonteller getrocknet (43 g), woraus man beim Extrahieren mit Methanol 34 g (75%) reines, watteartiges, nadeliges weisses Triphenylbleifluorid erhielt.

Analyse: $(C_6H_5)_3PbF$

ber. C 47,26% H 3,30% Pb 45,29% F 4,15%

gef. 47,31% 3,38% 44,03% 4,05%

Der Extraktionsrückstand bestand aus 9 g (23%) etwas verunreinigtem Diphenylbleidifluorid.

Analyse: $(C_6H_5)_2PbF_2$

ber. C 36,09% H 2,52% Pb 51,88% F 9,51%

gef. 34,85% 2,93% 55,09% 9,21%

Die Bildung von 57 g Ammoniumhexafluorosilikat (64% des eingesetzten Si) konnte nachgewiesen werden.

Tetraphenylblei

Zu einer Suspension von 44 g (0,1 Mol) Blei(IV)-acetat in 165 g (2 Mol) 45%iger Ammoniumfluoridlösung wurden 130 g (0,8 Mol) Phenyltrifluorsilan sehr rasch zugegeben, wobei die Temperatur auf 70° anstieg. Aus dem wie oben weiterbehandelten festen Produkt konnten mit Chloroform 39 g (75% d. Th.) Tetraphenylblei vom Schmp. 224° (Lit. ¹⁰ 225°) extrahiert werden.

Analyse: $(C_6H_5)_4Pb$

ber. C 55,91% H 3,91% Pb 40,18%

gef. 55,43% 3,85% 38,11%

90 g Ammoniumhexafluorosilikat (70% des eingesetzten F) hatten sich gebildet.

Methylbleitrifluorid

Zu 87 g (0,5 Mol) Ammoniummethylpentafluorosilikat und 44 g (0,1 Mol) Blei(IV)-acetat wurden unterhalb 70° in Anteilen 267 g (3,3 Mol) 45%ige Ammoniumfluoridlösung zugesetzt und nach längerem Stehen 16 Stdn. auf 70° erwärmt. Nach dem Erkalten saugte man ab, wusch mit Wasser, bis kein Ammoniumhexafluorosilikat mehr nachzuweisen war und trocknete auf Tontellern. Es wurden 35 g verunreinigtes (die Werte für Pb und F lagen zu niedrig) Methylbleitrifluorid erhalten, dessen Reinigung durch Extraktion mit Wasser nicht befriedigend gelang.

Analyse: CH_3PbF_3 ber. C 4,30% H 1,08%
 gef. 4,54% 1,18%

Ferner wurden 51 g Ammoniumhexafluorosilikat (57% des eingesetzten Si) isoliert.

Athylbleitrifluorid

44 g (0,1 Mol) Blei(IV)-acetat und 94 g (0,5 Mol) Ammoniumäthylpentafluorosilikat wurden wie beim Methylbleitrifluorid mit 360 g (2,9 Mol) 30%iger Ammoniumfluoridlösung versetzt. Es entstanden 49 g rohes Äthylbleitrifluorid, dessen Reinigung nicht gelang.

Analyse: $\text{C}_2\text{H}_5\text{PbF}_3$
 ber. C 8,19% H 1,72% Pb 70,65% F 19,43%
 7,45% 1,62% 68,43% 16,3%

Vinylbleitrifluorid

40 g (357 m Mol) Vinyltrifluorsilan wurden unter schwacher Selbsterwärmung in eine Mischung von 42 g (95 m Mol) Blei(IV)-acetat und 220 g (1,78 Mol) 30%iger Ammoniumfluoridlösung eingeleitet. Beim Erwärmen auf 80° hellte sich die dunkelbraune Suspension nach 8 Stdn. auf und gab nach der üblichen Aufarbeitung 44 g eines hellbraunen Produktes, das zu ~50% aus Vinylbleitrifluorid bestand.

Umsetzung von Ammoniumvinylpentafluorosilikat mit Antimontrifluorid

89 g (100 m Mol) einer 20%igen wässrigen Lösung von Antimontrifluorid und 56 g (300 m Mol) in 180 ml Wasser gelöstes Ammoniumvinylpentafluorosilikat $(\text{NH}_4)_2[\text{CH}_2=\text{CHSiF}_5]$ wurden gemischt. Unter schwacher Selbsterwärmung setzte die Lösung über Nacht öliges Trivinylstibin am Boden ab. Danach wurden innerhalb von 5 Stdn. unter Rühren 16 g (100 m Mol) Br_2 , gelöst in 50 ml Chloroform, eingetroppt. Eine nur noch gelbliche untere ölige Schicht wurde abgetrennt, der wässrige Anteil mit Chloroform ausgezogen und beides nach Vereinigung über Na_2SO_4 getrocknet. Nach CHCl_3 destillierte daraus Trivinylstibindibromid, $(\text{C}_2\text{H}_3)_3\text{SbBr}_2$, unter teilweiser Zersetzung bei Kp. $7\ 128^\circ$ (Lit. ¹¹ Kp. $2\ 117^\circ$) ab, 5 g (15%).

Analyse: Br ber. 44,07%
gef. 45,7 %

Umsetzung von Vinyltriäthoxysilan mit Ammoniumbifluorid und Antimontrifluorid

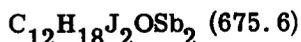
171 g (0,9 Mol) Vinyltriäthoxysilan wurden mit 54 g (0,3 Mol) Antimontrifluorid und 342 g (1,5 Mol) 25%iger NH_4HF_2 -Lösung unter Kühlen mit Wasser 2-3 Stdn. gerührt, wobei die anfangs auftretenden 2 Schichten verschwanden. Nach Stehen über Nacht wurde der gebildete knoblauchartig riechende Niederschlag abgesaugt, mit wenig Methanol, dann Äther gewaschen und das Filtrat ebenfalls ausgeäthert. Das aus den vereinigten, mit Na_2SO_4 getrockneten Auszügen im schwachen N_2 -strom bis 75° übergehende Destillat versetzte man bei $0-5^\circ$ 10%iger ätherischer Jodlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung. Nach Abdampfen des Lösungsmittels fiel aus dem verbleibenden flüssigen Rückstand beim Abkühlen auf -10° Trivinylstibindijodid, $(\text{C}_2\text{H}_3)_3\text{SbJ}_2$, in Form gelber Kristalle aus (21 g, 15%), Fp. nach Umkristallisieren aus Methanol $35-36^\circ$ (Lit. ¹² $35-37^\circ$).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{J}_2\text{Sb}$ (456,7) ber. C 15,78% H 1,99% Sb 26,66
gef. 15,8 % 2,1 % 26,5

Bei -78° fiel über Nacht ein farbloses feinkristallines Pulver aus, das aus Aceton umkristallisiert und nach Analyse und Mol.=Gewichts=Bestimmung

als Bistrivinylstibinjodid-oxid, $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SbJ}-\text{O}-\text{JSb}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ erkannt wurde.

Ausbeute: 4 g (4%).



ber. C 21, 33% H 2, 69% J 37, 57% Sb 36, 04%

gef. 21, 3% 2, 5 % 38, 6 % 35, 3 %

Mol.-Gew. (ebullioskop. in Benzol): 720

Die Substanz löste sich gut in Chloroform, Benzol, Aceton, Methanol und Wasser, incht aber in Petroläther. Sie zersetzte sich ohne zu schmelzen oberhalb 260°.

Umsetzung von Diphenylantimon(III)fluorid mit Äthyltrifluorsilan und Ammoniumfluorid in Eisessig

In eine heisse Lösung von 30 g (100 m Mol) Diphenylantimon(III)-fluorid und 10 g (~300 m Mol) NH_4F in 150 ml Eisessig wurde 4 Stdn. lang Äthyltrifluorsilan eingeleitet, wobei 6 g (53 m Mol) aufgenommen wurden. Nach Stehen über Nacht verdünnten wir mit 750 ml Wasser, nahmen das sich absetzende Öl mit Äther auf und destillierten dieses nach dem Trocknen über eine kleine Kolonne ab. Der verbleibende Rückstand wurde mit Ätzkali versetzt, dann ausgeäthert und zur Ätherlösung 10%ige ätherische Jodlösung bis zur eben bleibenden Färbung zugetropft. Den vom Äther befreiten Rückstand kristallisierten wir zunächst aus Alkohol, dann aus Tetrachlorkohlenstoff um und erhielten nahezu farblose, Blättchen (Fp. 155-161°) von noch verunreinigtem Bis(diphenyläthylstibinjodid)oxid.



ber. C 38, 22 H 3, 44 Sb 27, 68

gef. 36, 2 2, 5 26, 5

Darstellung von Vinyl-, Äthyl-, n-Propyl- und n-Butylquecksilberchlorid aus Organotriäthoxy-, Organotrichlor- und Organotrifluorsilan

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einer Polyäthylen-Weithalsflasche wurden

205 g einer 13,5 g (50 m Mol) HgCl_2 enthaltenden wässrigen Lösung mit 15 g (300 m Mol) 40%iger Flussäure angesäuert und zur Vermeidung von Oxidfluorid-Bildung mit 5 g Ammoniumchlorid versetzt. Anschliessend wurden 50 m Mol des Alkyltrichlorsilans tropfenweise unter Rühren oder 50 m Mol des Alkyltriäthoxysilans auf einmal zugegeben. Die Reaktion trat mit jenen sofort, mit diesen nach kräftigem Schütteln der Flasche unter Selbsterwärmen ein.

Bei der Herstellung des Vinylquecksilberchlorides aus Vinyltrifluorid (Tab. 1, Versuch 2) und HgCl_2 (145 m Mol) wurde mit NH_4F (760 m Mol) statt HF gearbeitet.

Die Hauptmenge der gebildeten Organoquecksilberchloride fiel über Nacht, ein Rest nach längerem Stehen aus. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen über P_2O_5 wurde aus Methanol umkristallisiert (s. Tab. 1).

TABELLE 1

Ausbeuten und Schmelzpunkte der dargestellten Organoquecksilberchloride

Eingesetztes Organosilan		Organoquecksilberchlorid				
Formel	m Mol	Formel	Rohausbeute		Fp. °C	
			g	%	gef.	Lit.
1 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	50	$\text{CH}_2=\text{CHHgCl}$	9,5	72	175	177-177,5 ⁵
2 $\text{CH}_2=\text{CHSiF}_3$	145	"	34	89	176-177	177-177,5
3 $n\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	50	$n\text{C}_4\text{H}_9\text{HgCl}$	13	89	126,5	126,5-127 ¹³
4 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$	50	$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$	3,5	26	192-194	192-192,5 ¹⁴
5 $n\text{C}_3\text{H}_7\text{SiCl}_3$	50	$n\text{C}_3\text{H}_7\text{HgCl}$	7	50	143	143-144 ¹⁵

Referenzen

110. Mitteilung über Silikone von REUTHER, H., Plaste und Kautschuk, im Druck.
- MÜLLER, R. und DATHE, C., J. prakt. Chem. [4] 22, 232 (1963).

3. MÜLLER, R., Z. Chem. 5, 220 (1965).
4. MÜLLER, R. und DATHE, C., Z. anorg. allgem. Chem. 341, 49 (1965).
5. MÜLLER, R. und DATHE, C., Chem. Ber. 98, 235 (1965).
6. MÜLLER, R. und DATHE, C., ebenda 99, 1609 (1966).
7. MÜLLER R. und DATHE, C., Z. anorg. allgem. Chem. 341, 41 (1965).
8. MÜLLER, R., DATHE, C. und MROSS, D., Chem. Ber. 98, 241 (1965).
9. BRAUER, G , Handbuch der Präparativen Anorg. Chemie, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1954, S. 580.
10. KRAUSE, E. und v. GROSSE, A., Die Chemie metallorg. Verbindungen, Verlag von Gebrüder Bornträger, Berlin, 1937, S. 411.
11. NESMEYANOW, A.N., BORISOW, A.E. und NORVIKOVA, N.V., Izvest. Akad. Nauk SSSR Otdel. Khim. Nauk 1960, 952; C.A. 54, 24351 b (1960).
12. NESMEYANOW, A.N., BORISOW, A.E. und NORVIKOVA, N.V., ebenda 1961, 1578; C.A. 56, 4792 f (1962).
13. BEILSTEIN, Hand. organ. Chem., 4 Aufl., Bd. IV; III. Erg. -W.S. 2013
14. ebenda S. 2011.
15. ebenda S. 2012.