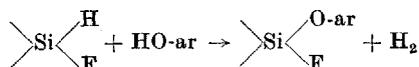


Darstellung und Stabilität von Aroxy-fluor-silanen

Von G. SCHOTT, P. SCHNEIDER und H. KELLING

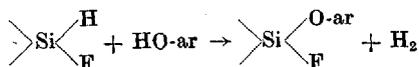
Inhaltsübersicht. Es werden verschiedene Möglichkeiten zur Darstellung von Aroxy-fluor-silanen (spez. substituierten Phenoxy-fluor-silanen) untersucht. Als beste Methode erwies sich die Reaktion



Die Aroxy-fluor-silane neigen zu Dismutationsreaktionen.

Preparation and Stability of Aroxy-fluoro-silanes

Abstract. Different possibilities for preparation of aroxy-fluoro-silanes (esp. substituted phenoxy-fluoro-silanes) are investigated. The reaction



was proved as the best method of preparation.

The aroxy-fluoro-silanes are disposed to dismutation reactions.

Verbindungen, die am gleichen Si-Atom sowohl F- als auch O-Atome direkt gebunden enthalten, beanspruchen ein besonderes Interesse, da sie die Möglichkeit bieten, die gegenseitige Konkurrenz der F- bzw. O-Atome an der π -Wechselwirkung mit den 3d-Orbitalen des Si-Atoms zu untersuchen. Es kommen hierfür als Substanzklassen neben den Fluor-siloxanen vor allem die Alkoxy-fluor-silane in Betracht, über die noch verhältnismäßig wenig in systematischer Sicht bekannt geworden ist¹⁻¹³).

1) H. G. HEAL, *Nature* [London] **158**, 672 (1946).

2) D. F. PEPPARD u. W. G. BROWN, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 76 (1946).

3) R. V. LINDSEY jun., *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 371 (1951).

4) E. WIBERG u. U. KRÜERKE, *Z. Naturforsch.* **8b**, 608 (1953).

5) L. M. SHORR, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1390 (1954).

6) J. F. HYDE u. J. W. CURRY, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3140 (1955).

7) E. T. McBEE, C. W. ROBERTS, G. F. JUDD u. T. S. CHAO, *Proc. Indiana Acad. Sci.* **65**, 94 (1955).

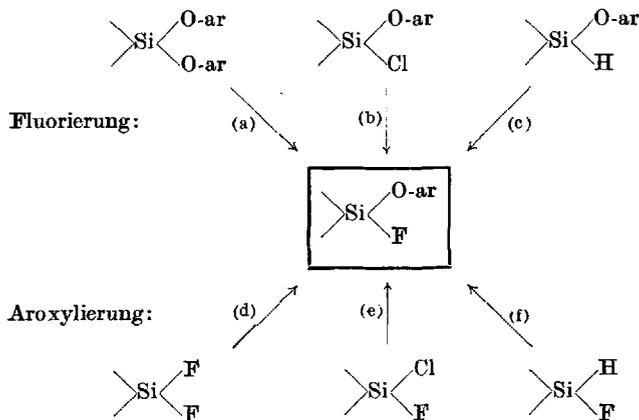
8-13) s. S. 294 u. 295.

Noch geeigneter erschien uns allerdings die Stoffklasse der Aroxy-fluor-silane, da bei diesen durch Substitution am aromatischen Rest die π -Elektronendichte des O-Atoms gezielt verändert und damit der Einfluß auf die Si--F-Bindung umfassender untersucht werden kann.

Über Darstellungsmöglichkeiten und Verhalten von Aroxy-fluor-silanen ist aber noch wesentlich weniger publiziert, als über die entsprechenden Alkoxy-Verbindungen.

Außer einer Patentschrift von JENKNER¹⁴⁾, die sich mit der Darstellung von $R_2SiF(O-ph)$ aus R_2SiF_2 und Phenol im Bombenrohr befaßt, sind nur vereinzelte Publikationen jüngsten Datums vorhanden. So erhielten SOKOLOV und Mitarbeiter¹⁵⁾ bei der Hydrosilylierung von Phenyl-vinyl-äthern mit R_2SiFH als Nebenprodukt auch das oben genannte $R_2SiF(O-ph)$, ISHIKAWA und KURODA¹¹⁾ erhielten Diorgano-phenoxy-fluor-silane auf dem Wege der Äquilibrierung aus R_2SiF_2 und $R_2Si(O-ph)_2$, MÜLLER, IRMISCH und ROTZSCHE¹⁰⁾ geben die Fluorierung von Aroxy-hydrid-silanen mit NH_4F bzw. NH_4HF_2 zu den entsprechenden Aroxy-fluor-silanen an, und schließlich konnten kürzlich SHEPPARD und DANNELS¹⁶⁾ durch Reaktion von SiF_4 mit dem Na-Salz des 2,4,6-Tris(t-butyl)phenols [= NaO-tbph] durch 12stündiges Erhitzen auf 150°C das relativ hydrolysebeständige $SiF_2(O-tbph)_2$ erhalten.

Zur Klärung dieser im ganzen noch wenig ergründeten Situation sollen unsere Untersuchungen einen Beitrag liefern. Im Prinzip sollte es eine Fülle von Möglichkeiten geben, um zu Aroxy-fluor-silanen zu gelangen, sie sind in ihren grundlegendsten Typen im folgenden Schema dargestellt:



⁸⁾ R. MÜLLER, J. prakt. Chem. **22**, 29 (1963).

⁹⁾ E. A. ČERNYŠEV u. M. E. DOLGAYA, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. (Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser.) **1965**, 650.

¹⁰⁾ R. MÜLLER, R. IRMISCH u. H. ROTZSCHE, DDR-Pat. 65921 (1969); cit. C. A. **71**, 91640 (1969).

¹¹⁾ N. ISHIKAWA u. K. KURODA, Kōgyō Kagaku Zasshi (J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect.) **72**, 2602 (1969); cit. C. A. **72**, 100813 (1970).

¹²⁻¹⁶⁾ s. S. 295.

Zum andern war aber von vornherein zu erwarten, daß sich Einschränkungen dieser Möglichkeiten ergeben müßten durch die Forderung, daß wir nicht nur die einfachen Phenoxy-Verbindungen, sondern verschiedene Substitutionsprodukte dieser Grundkörper darstellen wollten, daß die Reaktionen also die Substituenten an der Aroxy-Gruppe unverändert belassen mußten. Außerdem mußte aus einem andern Grunde nach Reaktionen gesucht werden, die unter möglichst gemäßigten Bedingungen (nicht zu hohen Temperaturen) ablaufen, denn durch Untersuchungen von MOEDRITZER¹⁷⁾ ist bekannt geworden, daß Phenoxy-halogen-silane bei erhöhten Temperaturen (etwa ab 150°C) in zunehmendem Maße Dismutationsreaktionen unterliegen. Zwar sind gerade die Phenoxy-fluor-silane nicht mit in die genannten Untersuchungen einbezogen, es sind aber sicher nur graduelle Unterschiede zu den übrigen Phenoxy-halogen-silanen zu erwarten, wie aus den Arbeiten von ISHIKAWA und KURODA¹¹⁾ indirekt hervorgeht und wie sich auch durch unsere Experimente bestätigte.

1. Versuche zur Fluorierung von Aroxy-silanen

a) Fluorierungsversuche mit SbF_3 in Chloroform bzw. Toluol wurden durchgeführt an den Substanzen



zunächst bei 10°C, dann bei den Siedepunkten der Lösungsmittel. Trotz eines z. T. erheblichen Unterschusses an SbF_3 konnten in jedem Fall bedeutende Mengen an SiF_4 (bzw. RSiF_3), sowie p-Kresol nachgewiesen werden. Eine systematische Untersuchung der übrigen Reaktionsprodukte, sowie ihre Trennung von den enthaltenen Sb-Verbindungen war nicht möglich, jedoch zeigen auch die genannten qualitativen Daten schon deutlich, daß eine fluorierende Abspaltung der Aroxy-Gruppe leicht erfolgt, daß sie aber nicht im Sinne einer partiellen Fluorierung gesteuert werden kann. Teilfluorierte Molekeln werden im aktivierten Reaktionszustand offenbar sehr leicht weiter fluoriert. Die relativ große Flüchtigkeit der vollfluorierten

¹²⁾ J. L. MARGRAVE, K. G. SHARP u. P. W. WILSON, *Inorg. nuclear Chem. Letters* **5**, 995 (1969).

¹³⁾ D. GRAHAM, R. N. HASZELDINE u. P. J. ROBINSON, *J. chem. Soc. [London], Sect. B*, **1971**, 611.

¹⁴⁾ H. JENKNER, *Pat. Ger.* 959910; *cit. C. A.* **53**, 18864 (1959).

¹⁵⁾ B. A. SOKOLOV, A. N. GRIŠKO u. a., *Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR])* **37**, 260 (1967).

¹⁶⁾ A. F. SHEPPARD u. B. F. DANIELS, *Pat. U.S.* 3489783; *cit. C. A.* **72**, 66606 (1972).

¹⁷⁾ K. MOEDRITZER, *Z. Naturforsch.* **26b**, 517 (1971).

Produkte trägt außerdem zur Vervollständigung der Reaktion in dieser Richtung bei.

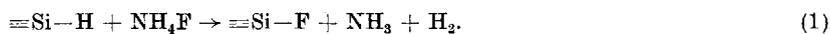
b) Die Fluorierung von Aroxy-chlor-silanen wurde an den Substanzen



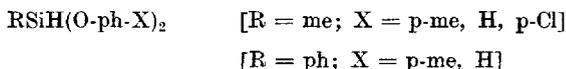
mit Hilfe von AgF in Aceton durchgeführt. Auch hier entsprach das Ergebnis im wesentlichen dem unter a) Gesagten.

Die Isolierung von Reaktionsprodukten RSi(-ar)_3 , sowie von RSiF_3 zeigt, daß auch unter diesen Bedingungen die Aroxy-Gruppe durch Fluorierung abgespalten wird, daß aber auch Dismutationsreaktionen beteiligt sein müssen. Ob die Dismutationen schon während der Reaktion selbst oder erst bei der destillativen Abtrennung des Lösungsmittels und den folgenden Trennungsversuchen stattgefunden haben, kann noch nicht entschieden werden.

c) Die dritte der genannten Fluorierungs-Varianten, die Umsetzung von Aroxy-hydrid-silanen mit NH_4F bzw. NH_4HF_2 versprach von vornherein bessere Ergebnisse als Variante a) oder b), da sie bereits von anderen Autoren¹⁰⁾ erprobt ist. Ihr besonderer Vorzug dürfte auch darin liegen, daß sie gasförmige Reaktions-Nebenprodukte aufweist und deshalb bereits unter milden Bedingungen zu guten Ausbeuten geführt werden kann.



Auch sollte der Reaktionsablauf an der Gasentwicklung verhältnismäßig gut kontrollierbar sein. Unsere Versuche bezogen sich auf die Fluorierung folgender Substanzen:

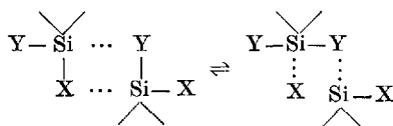


Es konnte festgestellt werden, daß über die in¹⁰⁾ genannten Bedingungen hinaus die Reaktionen in sehr unterschiedlichen Lösungsmitteln (Petroläther versch. Frakt., Äther, THF, Dioxan, Benzol, tert. Amine) durchgeführt werden können und daß die LEWIS-Basenstärke des Löser die Reaktion beschleunigt. Trotzdem konnten in den meisten Fällen außer dem eingesetzten Ausgangsprodukt auch hier nur die Substanzen RSi(O-ar)_3 und RSiF_3 isoliert werden. Nur bei der Fluorierung des Phenyl-bis(p-kresoxy)-silans gelang es, ein Gemisch von pHSiF(O-ar)_2 und $\text{pHSiF}_2(\text{O-ar})$ zu erhalten, weitere Trennungsversuche führten zu Dismutationen. Aus einigen Beobachtungen ergibt sich, daß die Fluorierung nach c) sicher besser kontrollierbar und gemäßiger abläuft als nach den Verfahren a) oder b), daß aber auch hier zumindest beim Versuch der Trennung der Reaktionsprodukte große Schwierigkeiten auftreten. Auch die Eignung der Gasentwicklung als Kontrollmöglichkeit für den Reaktionsablauf muß eingeschränkt werden,

Trotz der glatt ablaufenden Reaktionen ergaben sich bei der Isolierung der Endprodukte erwartungsgemäß gewisse Schwierigkeiten. Eine destillative Trennung der Produkte erforderte bei einem Vakuum von 3 Torr immerhin Temperaturen zwischen 110 und 250°C, so daß Dismutationen, die zur Ausbeute-Verminderung führen, nicht vermeidbar waren. Es konnten in den Destillaten z. T. 20–40% Diorgano-diaroxy-silane nachgewiesen werden. Trotzdem blieben die Ausbeuten an den gewünschten Diorgano-aroxy-fluor-silanen noch befriedigend. In Tab. 2 sind die dargestellten Endprodukte mit ihren Analysenwerten und Ausbeuteangaben zusammengefaßt. Dabei fällt auf, daß in der Reihenfolge

Diphenyl-aroxy-fluor-silan
 Phenyl-alkyl-aroxy-fluor-silan
 Dialkyl-aroxy-fluor-silan

eine Verminderung der Ausbeute festzustellen ist. (Gleichzeitig nimmt in dieser Reihenfolge die Ausbeute des Nebenproduktes Diorgano-diaroxy-silan zu.) Damit scheint erwiesen, daß die Phenyl-Verbindungen weniger dismutationsanfällig sind als die entsprechenden Alkyl-Verbindungen. Wir führen dies darauf zurück, daß die Austauschreaktionen über einen Anlagerungskomplex



erfolgen, also eine nukleophile Anlagerung an das Si-Atom voraussetzen. Letztere kann erschwert werden dadurch, daß die am Si-Atom gebundenen Organo-Gruppen durch partielle π -Bindungen bereits eine beträchtliche Elektronendichte im 3d-Niveau des Si erzeugen. In dieser Hinsicht sind Phenyl-Gruppen natürlich weit wirksamer als Alkyl-Gruppen und tragen somit zur Stabilisierung der Verbindungen bei.

3. Experimentelle Angaben

Darstellung von Organo-fluor-hydrid-silanen

Die als Ausgangsmaterial erforderlichen Organo-chlor-hydrid-silane werden in bekannter Weise nach dem GRIGNARD-Verfahren aus SiHCl_3 dargestellt. Ihre Fluorierung erfolgt nach einem modifizierten Verfahren in Ablehnung an eine Vorschrift von ČERNÝŠEV und DOLGAYA⁹⁾.

Das Organo-chlor-hydrid-silan wird in einem Dreihalskolben (Rührer, Kühler, Stopfen) vorgelegt und auf -30°C gekühlt. Sodann werden pro Moläquivalent zu fluorierender Si-Cl-Bindung 50 g 40proz. Flußsäure unter Rühren langsam und in kleinen Portionen zugegeben. Die Reaktion beginnt augenblicklich unter Schaumbildung. Nach Beendigung

der Reaktion wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionsmischung so lange weiter gerührt, bis sie sich auf Raumtemperatur erwärmt hat. Dabei entweichen aus dem Kühler größere Mengen an HCl-Gas. Das zweiphasige Flüssigkeitsgemisch wird sodann im Scheidetrichter getrennt. Die schwere wäßrige Phase, die im wesentlichen aus konz. Salzsäure besteht, kann verworfen werden. Die leichtere Phase wird über Mg-perchlorat getrocknet und bis zur Fraktionierung bei etwa 5°C aufbewahrt.

In Tab. 1 sind die dargestellten Organo-fluor-hydrid-silane mit ihren wichtigsten Daten zusammengefaßt.

Tabelle 1
Organo-fluor-hydrid-silane

Substanz	Ausb. in %	Kp./(p) in °C	n_D^{20}	Analyse in % (ber.) gef.		
				C	H	F
(ph)SiHF ₂	72	117	1,4472	(49,98) 50,3	(4,19) 4,3	(26,35) 24,8
(i-bu)SiHF ₂	52	50	1,3313	(38,68) x	(8,12) x	(30,59) 29,4
(ph) ₂ SiHF	74	108/(2)	1,5570	(71,25) 71,5	(5,48) 5,6	(9,39) 9,1
(ph)(me)SiHF	68	74	1,4835	(59,96) 59,8	(6,47) 6,6	(13,35) 13,2
(i-pr)(me)SiHF	55	51	1,3581	(45,23) x	(10,44) x	(17,89) 17,0
(n-pr)(me)SiHF	50	57	1,3603	(45,23) x	(10,44) x	(17,89) 16,9
(i-bu) ₂ SiHF	40	138	1,3849	(59,20) x	(11,80) x	(11,70) 11,3

x = C, H-Werte konnten wegen des relativ hohen Dampfdrucks und des F-Gehalts der Substanzen nicht zuverlässig bestimmt werden.

Darstellung von Organo-aroxy-fluor-silanen

Organo-fluor-hydrid-silane, deren Darstellung oben beschrieben wurde, werden mit verschiedenen substituierten Phenolen im Sinne der Gl. (3) umgesetzt.

0,05 Mol des Organo-fluor-hydrid-silans werden in 5 ml Äther bzw. Äther/Petroläther-Gemischen in einem kleinen Dreihalskolben (Rührer, Kühler, Tropftrichter) vorgelegt. Bei 10°C werden 0,05 Mol der phenolischen Reaktionskomponente — ebenfalls gelöst in wenig Äther von 10°C — langsam zugetropft. Im Falle des p-Nitrophenols beginnt sofort eine leichte Gasentwicklung. Mit den übrigen Phenolen setzt die Reaktion sofort heftig bei Zugabe einiger Tropfen Triäthylamin (TEA) ein. Nach beendeter Zugabe wird noch etwa eine halbe Stunde gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel (einschließlich TEA) wird durch Vakuumdestillation entfernt. Die Fraktionierung des Rohproduktes erfolgt im Ölpumpenvakuum bei 3 Torr.

Neben den gewünschten Organo-aroxy-fluor-silanen, die in Tab. 2 dargestellt sind, wurden in allen Fällen auch die F-freien Organo-diaroxy-silane in wechselnden Ausbeuten (20—40%) isoliert.

Tabelle 2
Organo-aroxy-fluor-silane

Substanz	Ausb. in %	Kp./ <i>p</i> in °C/Torr	Analyse in % (ber.) gef.				
			C	H	F	Cl	N
(ph) ₃ SiF(O-ph-X)							
[X = p-NH ₂]	50	240/(3)	(69,87) 69,9	(5,21) 5,2	(6,14) 5,8	—	(4,53) 4,4
[X = p-me]	39	180/(3)	(73,99) 74,2	(5,56) 5,8	(6,16) 5,8	—	—
[X = H]	33	165/(3)	(73,44) 73,3	(5,14) 5,3	(6,45) 6,1	—	—
[X = m-N(me) ₂]	a)	a)	(71,18) 72,4	(5,97) 6,0	(5,63) 5,5	—	(4,15) 3,9
[X = p-Cl]	38	184/(3)	(65,74) 66,1	(4,29) 4,5	(5,78) 5,3	(10,78) 10,5	—
[X = p-NO ₂]	a)	a)	(63,70) 65,6	(4,16) 4,5	(5,60) 4,9	—	(4,13) 4,0
(ph)(me)SiF(O-ph-X)							
[X = p-me]	33	116–120/(3)	(68,28) 68,2	(6,14) 6,3	(7,71) 7,5	—	—
[X = H]	20	110–112/(3)	(67,21) 67,2	(5,64) 5,9	(8,18) 8,0	—	—
[X = m-N(me) ₂]	25	148–150/(3)	(66,39) 65,5	(5,20) 6,6	(7,00) 6,8	—	(5,16) 5,4
[X = p-Cl]	23	122–126/(3)	(58,53) 58,0	(4,53) 5,0	(7,12) 7,3	(13,20) 13,7	—
(n-pr)(me)SiF(O-ph-X)							
[X = p-me]	20	134/(62)	(62,22) 63,7	(8,07) 8,5	(8,95) 6,2	—	—
[X = p-Cl]	15	150/(48)	(51,60) 54,3	(6,06) 5,3	(8,16) 7,2	(15,23) 16,3	—
(i-pr)(me)SiF(O-ph-X)							
[X = p-me]	22	125/(58)	(62,22) 63,2	(8,07) 8,0	(8,95) 6,4	—	—
[X = m-N(me) ₂]	15	160/(27)	(59,71) 60,9	(8,35) 8,4	(7,87) 6,8	—	(5,80) 6,6

Die z. T. wenig befriedigenden Analysenwerte und ihre systematischen Abweichungen deuten auf teilweise Dis-mutationen bei der Destillation hin.

a) hoher Siedepunkt mit Zersetzungserscheinungen.

Rostock, Sektion Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Dezember 1972.

Anshr. d. Verf.: Prof. Dr. G. SCHOTT, Doz. Dr. H. KELLING und
Dipl.-Chem. P. SCHNEIDER
Sektion Chemie d. Univ. Rostock
DDR-25 Rostock, Buchbinderstr. 9