

Richard Müller und Christian Dathe¹⁾

Über Silikone, CVI²⁾

Darstellung von Organoantimon(III)- und Organobismutin(III)-Verbindungen mit Hilfe von Organopentafluorosilicaten bzw. Organotrifluorsilanen in wäßriger Lösung

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

(Eingegangen am 3. Dezember 1965)

■
Wäßrige Lösungen von Antimontrifluorid reagieren mit Ammoniummethylpentafluorosilicat (1) bzw. Ammoniumphenylpentafluorosilicat (4) unter Bildung von Trimethylstibin (2) bzw. Diphenylantimon(III)-fluorid (5). Ersetzt man SbF_3 durch $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ (6) oder arbeitet man unter Bedingungen, wo sich hypothetisch $\text{H}_2[\text{RSiF}_5]$ bilden kann, so vermag man unmittelbar vom Phenyltrifluorsilan (7) auszugehen. Mit Phenyltriäthoxysilan (8) können in flußsaurer Antimontrifluoridlösung Fluorierung und Arylaustausch in einer Stufe durchgeführt werden. In ähnlicher Weise konnte $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}$ (10) gewonnen werden.

■
Wäßrige Lösungen von Silber-, Kupfer-, Gold- und Quecksilbersalzen spalten die durch Anhäufen von Fluoratomen am Silicium gelockerte Si—C-Bindung in Organopentafluorosilicaten, $\text{Me}_2[\text{RSiF}_5]^{3-5)$. Es entstehen die entsprechenden, u. U. mit Metallsalzen (AgNO_3) usw. stabilisierten, metallorganischen Verbindungen, von denen die kurzlebigen Silber- und Kupferorganyle in bekannter Weise in die Metalle bzw. Metalloxide und Kohlenwasserstoffe zerfallen, während die beständigen Organoquecksilber-Verbindungen mit hohen Ausbeuten abgetrennt werden können⁶⁾. Auch Antimon bildet wie Quecksilber hydrolysefeste, nicht von selbst zerfallende Organoverbindungen.

Bei der Fluorierung von Trichlormethyltrichlorsilan, $\text{CCl}_3\text{SiCl}_3$, mit wasserfreiem Antimontrifluorid hatte sich gezeigt, daß stärker polarisierte Si—C-Bindungen von Antimon(III)-fluorid gesprengt werden⁷⁾. Es war daher möglich, daß bei der Einwirkung von Organopentafluorosilicaten auf wäßrige SbF_3 -Lösungen Organoantimon-Verbindungen ebenfalls gebildet werden könnten.

Beim Mischen von in verdünnter Ammoniumfluorid-Lösung gelöstem Ammoniummethylpentafluorosilicat (1) mit wäßriger Antimontrifluoridlösung setzte sich beim Stehenlassen Trimethylstibin (2) als schweres, nach Knoblauch riechendes, nach

¹⁾ Teil einer an der Techn. Univ. Dresden eingereichten Dissertat. von *Christian Dathe*.

²⁾ CV. Mittel.: *H. Reuther* und *G. Reichel*, Chem. Techn., im Druck.

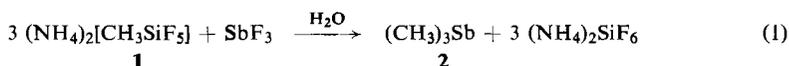
³⁾ *Rich. Müller* und *Chr. Dathe*, J. prakt. Chem. [4] **22**, 231 (1963).

⁴⁾ *Rich. Müller*, Z. Chem. **5**, 220 (1965).

⁵⁾ *Rich. Müller* und *Chr. Dathe*, Z. anorg. allg. Chem. **341**, 41, 49 (1965).

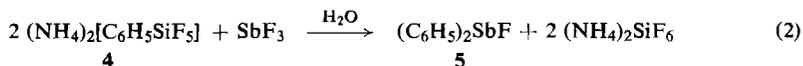
⁶⁾ *Rich. Müller* und *Chr. Dathe*, Chem. Ber. **98**, 235 (1965).

⁷⁾ *Rich. Müller*, *S. Reichel* und *Chr. Dathe*, Chem. Ber. **97**, 1673 (1964).



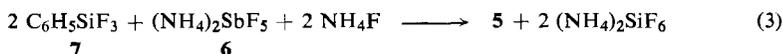
Abgießen der wäßrigen Schicht an der Luft selbstentzündliches Öl ab, das durch Anlagern von Brom als Trimethylantimon(V)-dibromid $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$ (3) nachgewiesen wurde.

Ammoniumphenylpentafluorosilicat (4) bildete in Wasser mit Antimontrifluorid Diphenylantimon(III)-fluorid (5).

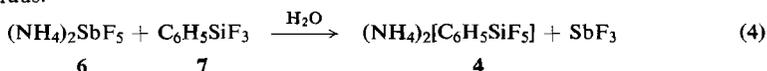


Diese bisher offenbar nicht beschriebene Verbindung ist eine kristalline, bei 160 bis 161° schmelzende, in Wasser sehr schwer lösliche Substanz, die sich aus Alkohol und Aceton umkristallisieren läßt. Sie reizt die Schleimhäute.

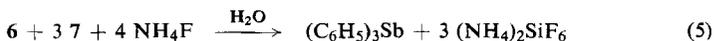
Das Antimontrifluorid konnte durch Ammoniumpentafluoroantimonat(III) (6) ersetzt werden. Tropfen wir zu dessen NH_4F -haltiger, wäßriger Lösung Phenyltrifluorsilan (7), so fiel ebenfalls 5 aus.



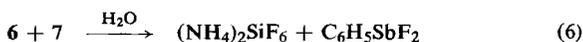
Wahrscheinlich ging in diesem Falle dem Arylaustausch eine Komplexverdrängungsreaktion voraus.



Bei Versuchen, Triphenylstibin



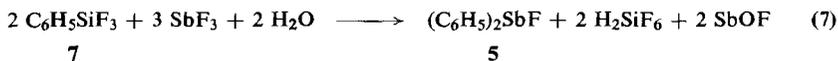
und Phenylantimon(III)-difluorid darzustellen,



konnte beide Male nur 5 isoliert werden.

Vermutlich trat als Nebenreaktion Spaltung der Si-C-Bindung unter Bildung von (durch Geruch nachgewiesenem) Benzol ein, wie sie von uns für die Umsetzung von 4 mit Flußsäure beschrieben wurde⁵⁾.

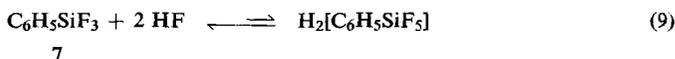
7 bildete mit wäßriger Antimontrifluoridlösung auch ohne Zusätze 5.



Offenbar war die im Hydrolysegleichgewicht der Antimontrifluoridlösung⁸⁾ entsprechend Gl. (8) vorliegende Flußsäure für die Umarylierung verantwortlich.

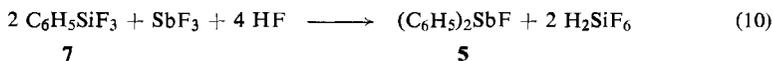


Der geringe, im Gleichgewicht vorliegende Anteil an Phenylpentafluorokieselsäure genügte offenbar, die Bildung von 5 zu ermöglichen.

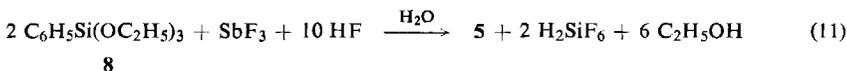


⁸⁾ Rich. Müller und Chr. Dathe, Z. anorg. allg. Chem. 330, 195 (1964).

Bei Zugabe von zusätzlicher Flußsäure zur SbF_3 -Lösung reagierte **7** dementsprechend ebenfalls unter Abscheidung von **5**.



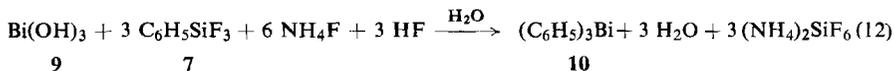
Setzte man Phenyltriäthoxysilan (**8**) in Gegenwart von Flußsäure mit SbF_3 um, so konnte die Fluorierung zu **7** mit der Bildung von **5** in einer Stufe durchgeführt werden.



Ging man dagegen vom Phenyltrichlorsilan aus, oder setzte man der SbF_3 -Lösung außer **7** Salzsäure zu, so entstanden statt **5** andere, z. T. ölige, noch nicht untersuchte Substanzen.

Zusatz von Alkohol zur wäßrigen SbF_3 -Lösung erleichterte durch Lösungsvermittlung die Umsetzungen.

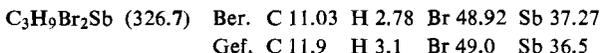
In ähnlicher Weise entstand bei Zugabe von Phenyltrifluorsilan (**7**) zu Wismuthydroxid (**9**) in Flußsäure unter Zusatz von NH_4F Triphenylbismutin (**10**) mit einer Ausbeute von 50%.



Den Herren Dr. L. Heinrich und Dr. H. Rotzsche danken wir für die Durchführung der Analysen.

Beschreibung der Versuche

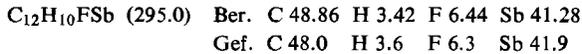
Darstellung von Trimethylstibin (2) aus Ammoniummethylpentafluorosilicat (1) und Antimontrifluoridlösung: Nach Zugabe von 89 g einer 20-proz. wäßrigen Lösung von Antimontrifluorid (100 mMol) zu einer solchen von 52 g (300 mMol) **1** in 180 ccm Wasser trat allmählich Trübung ein. Über Nacht setzte sich **2** als nach Knoblauch riechendes, sich an der Luft sofort entzündendes Öl ab, das durch Zugabe von methanolischer Bromlösung gelöst wurde. Ausgefallenes Salz erwies sich als $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (nach Umkristallisieren aus Wasser 63.3% F, ber. 63.99%; Rohausb. 43 g, 79%). Aus dem mit Brom versetzten, zur Trockne eingedampften Filtrat ließ sich Trimethylantimon(V)-dibromid (**3**) mit Äthanol extrahieren.



Darstellung von Diphenylantimon(III)-fluorid (5) aus Ammoniumphenylpentafluorosilicat (4) und Antimontrifluoridlösung: Zu 50 g einer 22.5 g (625 mMol) enthaltenden NH_4F -Lösung wurden unter Kühlen mit Eis 50 g (310 mMol) Phenyltrifluorsilan (**7**) getropft, der entstandene Brei mit 155 ccm 2-proz. NH_4F -Lösung verdünnt und nach Entnahme aus dem Kühlbad eine Lösung von 27 g (150 mMol) SbF_3 in 82 g Wasser zugegeben. Nach Stehenlassen über Nacht hatten sich 19 g **5** abgeschieden. Rohausb. 43%. Schmp. nach Umkristallisieren aus Äthanol 157–158°; gef. 6.0% F, ber. 6.44%.

Darstellung von 5 aus Ammoniumpentaffluoroantimonat(III) (6) und Phenyltrifluorsilan (7) in Wasser

a) Entsprechend Gl. (3) wurden 126 g (500 mMol) nach *Berzelius*⁹⁾ dargestelltes 6 (gef. 48.2% Sb, ber. 48.16%) und 37 g NH_4F (1000 mMol) in 275 ccm Wasser gelöst und 162 g (1000 mMol) 7 zugetropft. Unter Selbsterwärmen bildeten sich sofort Salzabscheidungen, die nach 60 Stdn. abgesaugt und getrocknet wurden (168 g). Mit 400 ccm siedendem Äthanol konnten daraus 50 g (34%) 5 herausgelöst werden, Schmp. 160–161°.



Das in Alkohol nicht lösliche Salz war $(NH_4)_2SiF_6$ (80 g, gef. 63.8% F, ber. 63.99%).

b) Entsprechend Gl. (5) wurden 18 g (100 mMol) SbF_3 zusammen mit 22 g (600 mMol) NH_4F in 80 ccm Wasser gelöst und 48 g (300 mMol) 7 unter Rühren zugetropft. Der sich unter Selbsterwärmen bildende Brei wurde nach Stehenlassen über Nacht abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser und Methanol gewaschen. Aus dem über P_2O_5 getrockneten Rückstand ließen sich mit Äther eine geringe Menge einer nichtkristallisierenden Schmiere und mit Äthanol 3 g 5 ausziehen.

Gef. F 6.4 Sb 42.4

Das wasserlösliche Salz wurde umkristallisiert und als $(NH_4)_2SiF_6$ nachgewiesen (63.7% F, Rohausb. 23 g (63%), ber. nach Gl. (3)).

c) Entsprechend Gl. (6) tropften wir 16 g (100 mMol) 7 in eine gesättigte wäßrige Lösung von 25 g (100 mMol) 6. Das sich abscheidende 5 (11 g, 75%, bez. auf 7) wurde aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 158–160°.

Gef. F 6.4 Sb 40.0

Darstellung von 5 aus 7 und wäßriger Antimontrifluoridlösung ohne Zusätze: 36 g (200 mMol) 7 wurden mit 54 g (300 mMol) SbF_3 in einer Weithals-Polyäthylenflasche in 180 ccm Wasser geschüttelt. Unter geringem Selbsterwärmen bildete sich 5 in Form nadelförmiger Kristalle, die nach 24 Stdn. abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden (20 g, 68%). Bei deren Umkristallisation aus Aceton verblieb nur eine geringe Menge unlöslicher Verunreinigungen. Fluorgehalt der reinen Verbindung 6.4%, ber. 6.44%.

Wiederholung des Versuchs unter Zugabe von 100 ccm Äthanol gab 41 g einer teilweise kristallinen Fällung, aus der sich $SbOF$ durch Digerieren mit Flußsäure herauslösen ließ. Es verblieben 23 g (78%) schön kristallines 5, Schmp. 160°.

Darstellung von 5 aus 7 und Antimontrifluorid in Flußsäure: Zu einer Lösung von 27 g (150 mMol) SbF_3 in 68 g einer 18 g (900 mMol) HF enthaltenden Flußsäure wurden 50 g (310 mMol) 7 getropft und das ausfallende 5 nach 20 Stdn. abgesaugt. Rohausb. 17.5 g (36%). Schmp. nach Umkristallisieren aus Äthanol 157–159.5°.

Gef. C 49.4 H 3.7 F 6.5 Sb 41.4

Bei einem weiteren Versuch unter Zugabe von 100 ccm Äthanol wurde 5 in Form grober, sehr sauberer Kristalle erhalten. Ausb. 48% (Fluorgehalt nach Umkristallisieren aus Aceton 6.4%, ber. 6.44%).

Darstellung von 5 aus Phenyltriäthoxysilan (8) und Antimontrifluorid in Flußsäure: 48 g (200 mMol) 8 wurden unter kräftigem Schütteln in eine mit Eis gekühlte wäßrige Lösung von 18 g

⁹⁾ s. *Gmelin*, Handbuch der anorgan. Chemie, 8. Aufl., Antimon, Teil B, S. 396 und 405, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1949.

(100 mMol) SbF_3 in 50 g 40-proz. *Flußsäure* (1000 mMol HF) getropft. **5** schied sich in reiner Form ab. Ausb. 15 g (50%). Schmp. 159–161°.

Darstellung von Triphenylbismutin (10): In einer Platinschale wurden 10 ccm 40-proz. wäßr. *Flußsäure* (200 mMol) und 70 g 32-proz. wäßr. NH_4F -Lösung (610 mMol) zusammen mit 13 g (50 mMol) **9** erwärmt und dann ohne weitere Wärmezufuhr unter Rühren 24.5 g (150 mMol) **7** langsam zugegeben, wobei sich das Gemisch stark erwärmte. Ein auf der Flüssigkeitsoberfläche schwimmendes Öl erstarrte beim Kühlen im Wasserbad. Nach Abfiltrieren und Trocknen des Rückstandes konnten daraus mit Äther 11 g **10** (50%, bez. auf **9**) von unlöslichen Anteilen abgetrennt werden. Schmp. nach Umkristallisieren aus Äthanol 78° (mit Lit.¹⁰⁾ für **10** übereinstimmend).

$C_{18}H_{15}Bi$ (440.3) Ber. C 49.09 H 3.43 Bi 47.48 Gef. C 49.2 H 3.6 Bi 47.4

¹⁰⁾ C. H. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics, 44th Ed., S. 690, The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio 1963.

[487/65]