

Richard Müller, Christian Dathe¹⁾ und Hans J. Frey

Über Silikone, CVIII²⁾

Fluorierungen mit Organopentafluorosilicaten

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

(Eingegangen am 3. Dezember 1965)

Organopentafluorosilicate wirken gegenüber Organochlorsilanen und Benzotrichlorid als Fluorierungsmittel, wobei zwei von den zur Verfügung stehenden fünf Fluoratomen ausgetauscht werden; Natriumfluorid, das mit Chlorsilanen allein nicht reagiert, wird durch Anlagerung an Organotrifluorsilane und Bildung der Organopentafluorosilicate aktiviert. Durch deren geeignete Auswahl lassen sich die Fluorierungsprodukte von den aus den Komplexen gleichzeitig wieder frei werdenden Organotrifluorsilanen durch Destillation leicht trennen. Das Verfahren kann mit Vorteil zur Darstellung von Methylhydrogendifluorsilan verwendet werden.

Organopentafluorosilicate, $\text{Me}_2[\text{RSiF}_5]$, Komplexe aus Ammonium- und Alkalifluoriden mit Organotrifluorsilanen^{3,4)}, bilden sich sehr leicht aus den Komponenten in Wasser⁵⁾, in nichtwäßrigen Lösungsmitteln⁶⁾ oder aus Organotrifluorsilanen mit primären Aminen⁷⁾. Ihre auch für technische Zwecke bedeutsamen Eigenschaften, wie z. B. die Verwendbarkeit als Organylierungsmittel in wäßrigen Lösungen unter Ausnutzung von bisher unverwertbaren Abfallprodukten der Organochlorsilan-Synthesen als Ausgangsprodukte, wurden in früheren Arbeiten beschrieben^{3,4,8-10)}.

Es zeigte sich nunmehr, daß nicht nur der in den Organopentafluorosilicaten enthaltene organische Rest, sondern auch ein Teil der Fluoratome gegen andere Halogene — insbesondere Chlor — ausgetauscht werden kann, wobei die Organopentafluorosilicate als Fluorierungsmittel wirken.

Ammonium- (6) und Natriummethylpentafluorosilicat (2) reagierten sowohl in wäßriger Lösung bzw. Suspension als auch in festem Zustand mit Methyltrichlor- (5) und Trimethylchlorsilan (1) mit hohen Ausbeuten unter Bildung der entsprechenden Fluorsilane 3 und 4. Dabei tauschte das Pentafluorosilicat-Anion nur zwei der zur

1) Teil einer an der Techn. Universität Dresden eingereichten Dissertat. von Chr. Dathe.

2) CVII. Mittel.: H. Reuther und G. Reichel, Plaste und Kautschuk, im Druck.

3) Rich. Müller und Chr. Dathe, J. prakt. Chem. [4], 22, 232 (1963).

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

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

6) Rich. Müller, Chr. Dathe und D. Mroß, Chem. Ber. 98, 241 (1965).

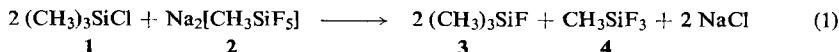
7) L. Tansjö, Acta chem. scand. 18, 456, 465 (1964).

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

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

10) Rich. Müller und Chr. Dathe, Chem. Ber. 99, 1609 (1966), vorstehend.

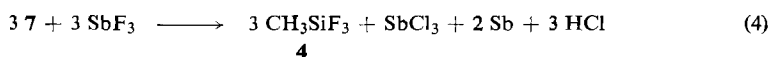
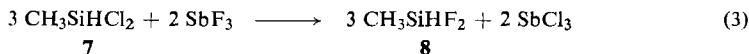
Verfügung stehenden fünf Fluoratome aus, das ursprünglich komplex gebundene Methyltrifluorsilan (4) wurde wieder frei.



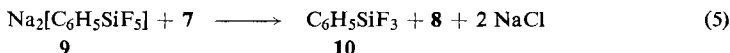
Umsetzung (1) verlief unter Selbstabkühlung, da beim Zerfall der Komplexe wahrscheinlich so viel Wärme verbraucht wird, daß die im allgemeinen vorhandene Wärmeabgabe des Halogenaustausches überdeckt wird.

Die Trennung der durch Halogenaustausch gebildeten von den aus dem Komplex frei werdenden Organofluorsilanen kann durch entsprechende Auswahl der Organopentafluorosilicate erleichtert werden. Ist das zu erwartende Fluorierungsprodukt tiefsiedend, so wird man als Fluorierungsmittel den Komplex eines hochsiedenden Organotrifluorsilans einsetzen und umgekehrt.

Auf diese Weise konnte das Verfahren mit Vorteil zur Darstellung von Methylhydrogendifluorsilan (8) (Sdp. -35.6°) verwendet werden. Die in dieser Verbindung enthaltene sehr labile Si-H-Bindung wird von reduzierbaren Fluorierungsmitteln (z. B. Antimontrifluorid¹¹⁾, Kaliumfluorosulfat¹²⁾) sowie in protonenaktiven Lösungsmitteln (H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) sehr leicht angegriffen. *Booth und Jarry*¹³⁾ haben zwar die Bildung von 8 aus $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ (7) mit SbF_3 in einer geschlossenen Glasapparatur nach (3) beschrieben, unter normalen Bedingungen entsteht aber – wahrscheinlich nach Gl. (4)¹¹⁾ – sehr leicht nur 4 und metallisches Antimon.



Dagegen wirkten Organopentafluorosilicate als sehr schonende Fluorierungsmittel. Mit Natriumphenylpentafluorosilicat (9) ließ sich das mit 70-proz. Ausbeute erhaltene 8 leicht von dem nach Gl. (5) gleichzeitig entstandenen höhersiedenden Phenyltrifluorsilan (10) (Sdp. 101.8°) abdestillieren.



Es war nur geringfügig mit vermutlich durch Spuren Feuchtigkeit entstandenem 4 verunreinigt.

Trockenes Natriumfluorid reagiert – wie wir fanden – mit Chlorsilanen nicht. Durch die Anlagerung des Natriumfluorides an Organotrifluorsilane unter Bildung der Halogen sehr leicht austauschenden Natriumorganopentafluorosilicate muß das Fluor-Ion aktiviert worden sein.

*Seel und Riehl*¹⁴⁾ stellten eine ebensolche Aktivierung von KF durch Anlagerung von SO_2 zu Kaliumfluorosulfat, KSO_2F , fest. Sie erklären die Aktivierung damit,

¹¹⁾ O. Ruff und C. Albert, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 53 (1905).

¹²⁾ F. Seel, K. Ballreich und W. Peters, Chem. Ber. **92**, 2117 (1959).

¹³⁾ H. S. Booth und R. L. Jarry, J. Amer. chem. Soc. **71**, 971 (1949).

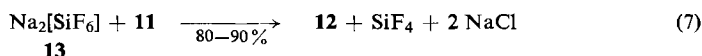
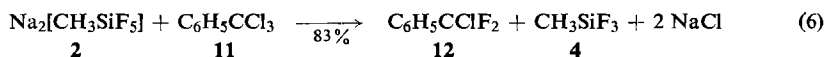
¹⁴⁾ F. Seel und L. Riehl, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 293 (1955).

daß bei der Fluorosulfatbildung ein Teil der Energie, welche zur Auflösung des Fluoridgitters aufgewendet werden müsse, durch die Komplexbildung bereits geliefert worden sei (Erhöhung des Molvolumens beim Übergang von KF zu KSO₂F). In entsprechender Weise könnte auch die Reaktionsbereitschaft der Alkalifluoride zum Halogenaustausch in den Organopentafluorosilicatkomplexen gedeutet werden. Das Molvolumen von NaF beträgt 15.1 ccm, das von Na₂[CH₃SiF₅] 81.5 ccm¹⁵⁾.

*Dahmlos*¹⁶⁾ beobachtete eine Aktivierung des im Na₂[SiF₆] (**13**) gebundenen Natriumfluorids (s. u.). Im Hexafluorosilicat scheinen die Fluoratome aber nicht so austauschfähig wie im Natriummethylpentafluorosilicat (**2**) zu sein, da jenes mit **1** unter den bei diesem erfolgreichen Bedingungen nicht reagierte. Das Molvolumen von **13** beträgt 70.2 ccm¹⁵⁾.

Organopentafluorosilicate bewirkten auch bei C—Cl-Bindungen Halogenaustausch. So entstand beim Erhitzen von Benzotrchlorid (**11**) mit überschüssigem **2** nach (**6**) Benzochlorid-difluorid (**12**).

Die gleiche Reaktion wird von *Dahmlos*¹⁶⁾ mit **13** als Fluorierungsmittel beschrieben (**7**).



NaF dagegen gibt mit **11** nur 15% Benzotrifluorid, C₆H₅CF₃¹⁷⁾.

Beschreibung der Versuche

Fluorierung von Trimethylchlorsilan (1) mit Ammoniummethylpentafluorosilicat (6) in Wasser: Beim Zutropfen von 21.5 g (200 mMol) **1** zu einer gerührten Lösung von 17.4 g (100 mMol) **6** in 50 ccm Wasser entwichen unter schwacher Selbstabkühlung 8 g (80%) *Methyltrifluorsilan* (**4**), Sdp. —30 bis —29° (Lit.¹⁸⁾: —30.2°, und 13 g (71%) *Trimethylfluorsilan* (**3**), Sdp. 15—16° (Lit.¹⁸⁾: 16.4°. Auf der wäbr. Schicht hatte sich nur ~1 g öliges Hydrolyseprodukt (vermutlich Hexamethyldisiloxan) abgeschieden.

Fluorierung von 1 mit trockenem Natriummethylpentafluorosilicat (2): Zu 18.4 g (100 mMol) **2** tropften innerhalb von 15 Min. unter Rühren 50 g (460 mMol) **1**. Ohne wesentliche Wärmeentwicklung entwichen **3** und **4**, die sich durch Destillation trennen ließen. Ausb. 12 g noch mit **3** verunreinigtes **4**, Sdp. —30 bis —25°, und 12 g (65% entspr. Gl. (1)) **3**, Sdp. 15—16°.

Beim Zusammenrühren von **1** mit Natriumhexafluorosilicat (**13**) bei 20° trat in 24 Stdn. jedoch keine Reaktion ein.

Fluorierung von Methyltrichlorsilan (5) mit 6 bzw. 2: Die Reaktion verlief wie bei den vorstehenden Versuchen mit **1**, hier allerdings exotherm (Tab.).

¹⁵⁾ Aus den bei C. H. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics, 44. Aufl., S. 654, The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1963, angegebenen Werten berechnet.

¹⁶⁾ J. Dahmlos, Angew. Chem. 71, 274 (1959).

¹⁷⁾ Ch. I. Tewksbury und H. M. Haendler, J. Amer. chem. Soc. 71, 2336 (1949).

¹⁸⁾ Gmelins Handbuch der anorgan. Chemie, 8. Aufl. 1958, Silicium, Teil C, S. 117, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.

Fluorierung von CH_3SiCl_3 (**5**) mit Methylpentafluorosilicaten **2** bzw. **6**

5 (mMol)	Methylpentafluorosilicat (mMol)	H_2O (ccm)	Ausb. an 4 (%)
500	2 75	—	76
300	6 150	—	72
100	6 150	74	72

Darstellung von Methylhydrogendifluorsilan (8) aus Methylhydrogendichlorsilan (7) und Natriumphenylpentafluorosilicat (9): 120 g (490 mMol) **9** wurden in einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben vorgelegt und dazu unter äußerer Eiskühlung und Rühren 60 g (525 mMol) **7** langsam zugetropft. Aus dem unter Freiwerden von Wärme entwickelten Gas kondensierte sich in zwei Kühlfallen bei -78° ein Fluorsilangemisch (28 g), das gaschromatographisch (Triisobutylen auf Sterchamol) als nur zu 10% mit **4** verunreinigtes **8** erkannt wurde (Ausb. 70%).

Versuchte Umsetzung von Trimethylchlorsilan (1) mit wasserfreiem NaF: Beim Rühren von 65 g (600 mMol) **1** mit 25 g (600 mMol) NaF und Erhitzen zum Sieden trat in $5\frac{1}{2}$ Stdn. keine Reaktion ein.

Fluorierung von Benzotrichlorid (11) mit 2 zu Benzochlorid-difluorid (12): In einem mit Thermometer, kleiner Kolonne mit Junge-Aufsatz und an die Vorlage angeschlossener Kühlfalle (-78°) versehenen Rundkolben wurden 28 g (150 mMol) **2** zusammen mit 19.5 g (100 mMol) **11** im Ölbad erhitzt. Die Temperatur des Bades stieg allmählich auf 300° an. Innerhalb von 8 Stdn. destillierten im Bereich von $140-150^\circ$ 13.5 g (83%) **12**, Sdp. $142.6^{19)}$, über. In der Kühlfalle sammelten sich 14 g (93% der in **2** enthaltenen Menge) **4**.

¹⁹⁾ l. c. ¹⁵⁾ S. 1250.