

Richard Müller, Sigrid Reichel und Christian Dathe

Über Silikone, CXII¹⁾

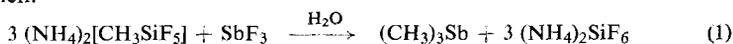
Reaktionen von Phenyltrifluorsilan mit Schwermetallsalzen und -oxiden

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

(Eingegangen am 29. August 1967)

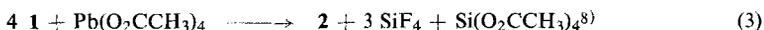
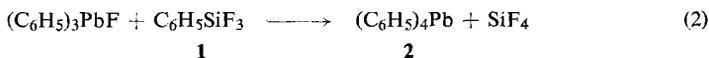
Phenyltrifluorsilan reagiert mit Triphenylbleifluorid, Blei(IV)-acetat, Diphenylantimon(III)-fluorid sowie Quecksilber(II)-acetat und -oxid quantitativ unter Bildung der perphenylierten Metallverbindungen, mit Silber- und Kupfercarbonat sowie Silberoxid unter Bildung der Metalle und Biphenyl. Mit Bleidioxid tritt keine, mit Kupfer(II)-oxid nur eine schwache Reaktion ein.

Die Bindungserweiterung des Siliciums in Organotrifluorsilanen durch Fluorid-Ionen unter Komplexbildung zu Organopentafluorosilicaten bewirkt eine so starke Polarisierung der SiC-Bindungen, daß der organische Rest leicht auf Schwermetallkationen übertragen werden kann. So ließen sich Organoquecksilber-¹⁻³⁾, -blei-¹⁾, -silber-, -kupfer-, -gold-³⁻⁶⁾, -antimon-^{1,7)} und -wismut-Verbindungen⁷⁾ durch Umsetzen entsprechender Schwermetallsalze mit Organopentafluorosilicaten sogar in Wasser darstellen.



Phenyl-trifluorsilan (**1**) als solches erwies sich nun aber im Gegensatz zu Alkyltrifluorsilanen auch ohne den die Bindigkeit erweiternden Zusatz von Fluorid-Ionen als Phenylierungsmittel brauchbar. Es gab beim Erwärmen mit einigen Schwermetallsalzen bzw. -oxiden seine Phenylgruppe leicht ab, wobei sich (meistens nahezu quantitativ) die entsprechenden perphenylierten Metallverbindungen bildeten. Überschüssiges **1** diente dabei gleichzeitig als Lösungs- und Verdünnungsmittel.

Mit Triphenylbleifluorid setzte sich **1** zu Tetraphenylblei (**2**) um. Auch mit Blei(IV)-acetat reagierte **1** unter Bildung von **2**.



¹⁾ CXI. Mitteil.: *Rich. Müller, S. Reichel und Ch. Dathe*, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **3**, 125 (1967).

²⁾ *Rich. Müller und Ch. Dathe*, *Chem. Ber.* **98**, 235 (1965).

³⁾ *Rich. Müller und Ch. Dathe*, *Z. anorg. allg. Chem.* **341**, 49 (1965).

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

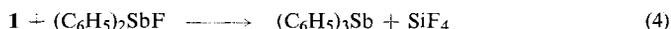
⁵⁾ *Rich. Müller*, *Z. Chem.* **5**, 220 (1965); *Rich. Müller* in *V. Gutman*, *Proc. 8. Internat. Conf. on Coordinat. Chem.*, S. 173, Wien/New York 1964.

⁶⁾ *Rich. Müller*, *Organometal. Chem. Rev.* **1**, 359 (1966).

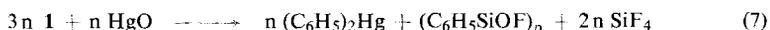
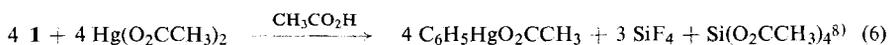
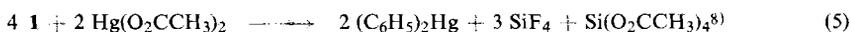
⁷⁾ *Rich. Müller und Ch. Dathe*, *Chem. Ber.* **99**, 1609 (1966).

Als Nebenprodukt entstand manchmal Triphenylbleiacetat. Dagegen reagierte **1** mit Bleidioxid nicht.

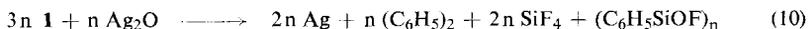
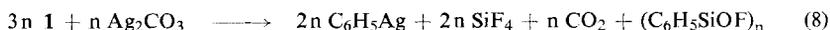
Diphenylantimon(III)-fluorid, das sich aus SbF_3 und Alkali-phenylpentafluorosilicaten in Wasser leicht bildet⁷⁾, dann aber nur sehr träge zu Triphenylantimon weiterreagiert, wurde durch überschüssiges **1** vollständig phenyliert (4). Antimon(III)-fluorid und -oxid reagierten dagegen mit **1** praktisch nicht.



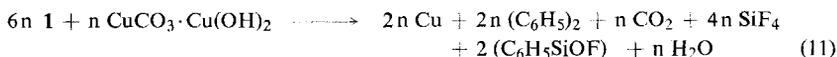
Quecksilber(II)-acetat bildete mit **1** unter lebhafter Gasentwicklung Diphenylquecksilber (5). In Gegenwart von Eisessig ergab **1** quantitativ Phenylquecksilberacetat (6).



Mit Quecksilber(II)-chlorid reagierte **1** nicht, mit Quecksilber(II)-oxid dagegen entstand quantitativ Diphenylquecksilber neben Polyphenylfluorsiloxanen nach (7). Silbercarbonat wurde von **1** beim Erwärmen zu Silber reduziert. Gleichzeitig bildeten sich Biphenyl, CO_2 , SiF_4 und Polyphenylfluorsiloxane. Es ist anzunehmen, daß nach (8) als Zwischenstufe sehr instabiles Phenylsilber auftritt, das bei erhöhter Temperatur rasch homolytisch zerfällt (9). Silberoxid reagierte in gleicher Weise (10).

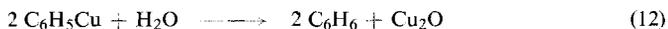


Basisches Kupfercarbonat, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, wurde von **1** — allerdings langsamer — ebenfalls weitgehend zu metallischem Kupfer reduziert.



Auch hier muß wohl die Bildung einer instabilen metallorganischen Zwischenstufe (Phenylkupfer) angenommen werden.

Das Auftreten geringer Mengen Benzol und einer größeren als nach (11) zu erwartenden Menge Polyphenylfluorsiloxan läßt vermuten, daß das nach (11) durch Kondensation entstehende Wasser in einer Nebenreaktion (12) heterolytische Spaltung des Phenylkupfers,



sowie Hydrolyse des im Überschuß eingesetzten Phenyltrifluorsilans bewirkte.

Mit Kupfer(II)-oxid reagierte **1** auch bei längerem Kochen nur sehr träge. Als Umsetzungsprodukte konnten nur geringe Mengen Biphenyl nachgewiesen werden.

⁸⁾ Wir versuchten nicht, das $\text{Si}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$ nachzuweisen. Die Menge entwickelten Siliciumtetrafluorids macht seine Bildung aber wahrscheinlich.

Diskussion

Die beschriebenen Phenylierungsreaktionen scheinen bei Salzen auf diejenigen schwacher Säuren beschränkt zu sein. Bereits teilweise phenylierte Metallsalze (z. B. Diphenylantimonfluorid) reagieren offenbar auch leichter als rein anorganische Metallsalze. Die Carbonate setzen sich besser um als die Oxide, die sich in der Reaktionsfreudigkeit etwa nach folgender Reihe abstufen: $\text{Ag}_2\text{O} \geq \text{HgO} > \text{CuO}$. Bei den Silber- und Kupfersalzen entstehen nur sehr instabile metallorganische Verbindungen, die sofort zum Metall bzw. Oxid gespalten werden.

Wir danken den Herren Dr. H. Rotzsche und Dr. L. Heinrich für die Überprüfung der analytischen Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Tetraphenylblei (2)

a) Aus Triphenylbleifluorid: 10 g (22 mMol) Triphenylbleifluorid wurden unter Rühren mit 40 g (247 mMol) Phenyltrifluorsilan (1) 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dabei sammelten sich in der mit flüss. Sauerstoff gekühlten Falle 2 g (90%) SiF_4 . Nach Abdestillieren überschüss. Phenyltrifluorsilans (z. T. i. Vak.) verblieben 10 g (90%) Tetraphenylblei, das nach Waschen mit Chloroform bei 228° schmolz (Lit.⁹⁾: 227.7°).

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$ (515.6) Ber. C 55.91 H 3.91 Pb 40.18 Gef. C 55.2 H 3.8 Pb 40.8

b) Aus Blei(IV)-acetat: 44 g (0.1 Mol) Blei(IV)-acetat ergaben nach 48stdg. Kochen mit 162 g (1 Mol) Phenyltrifluorsilan 25 g (78%) SiF_4 . Nach Abdestillieren des überschüss. Fluorsilans und Waschen des Rückstandes mit Äther verblieben 36 g (71%) Tetraphenylblei, Schmp. 227° (aus Äther). Als Nebenprodukt wurde verunreinigtes Triphenylbleiacetat erhalten. Schmp. 190° (Lit.¹⁰⁾: 206°).

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbO}_2\text{CCH}_3$ (497.6) Ber. C 48.28 H 3.64 Gef. C 47.0 H 3.6

Triphenylantimon: 35 g (119 mMol) Diphenylantimon(III)-fluorid⁷⁾ wurden unter Rühren mit 97 g (0.6 Mol) Phenyltrifluorsilan 40 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei in der mit flüssigem Sauerstoff gekühlten Falle 9 g (75%) SiF_4 kondensierten. Nach Abdestillieren des überschüss. Phenyltrifluorsilans betrug der Rückstand 37 g (87%). Er ergab nach Destillation i. Vak. 26 g (52%) Triphenylantimon vom Schmp. 52° und Sdp._{0.3} 185° (Lit.⁹⁾: Schmp. 50° (46°–53°); Sdp.₁ 220°).

Chlorierung in trockenem CCl_4 führte zu Triphenylantimon(V)-dichlorid, Schmp. 142° (Lit.¹¹⁾: 143°; Misch-Schmp. mit einem nach anderem Verfahren dargestellten Triphenylantimon(V)-dichlorid ohne Depression).

Diphenylquecksilber

a) Aus Quecksilber(II)-acetat: Beim Erwärmen von 32 g (0.1 Mol) Quecksilber(II)-acetat mit 162 g (1 Mol) Phenyltrifluorsilan trat bei ca. 50° lebhaftere Entwicklung von SiF_4 ein (15 g, 90%), und nach 15 Min. bildete sich eine klare Lösung. Das überschüss. Phenyltrifluorsilan wurde abdestilliert, wonach der Rückstand erstarrte. Nach Waschen mit Äthanol Schmp. 120° (Lit.⁹⁾: 121.8°).

⁹⁾ C. H. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics, 44th Edit., S. 688–1285, The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio.

¹⁰⁾ P. R. Austin, J. Amer. chem. Soc. 53, 3514 (1931).

¹¹⁾ Beilstein, Handbuch der organ. Chemie, Bd. XVI, S. 893 und 954; II. Erg.-W., S. 675.

b) Aus *Quecksilberoxid*: Zu 44 g (0.2 Mol) *Quecksilber(II)-oxid* wurden unter Rühren langsam 162 g (1 Mol) *Phenyltrifluorsilan* gegeben. Unter starker Selbsterwärmung entweichen 41.5 g (99 %) SiF_4 . Anschließend erhitzen wir das Gemisch allmählich auf 200°, bis alles HgO umgesetzt war (9 Stdn.). Im Vak. destillierten zunächst überschüss. Phenyltrifluorsilan, dann *Diphenylquecksilber* (70 g, 99%) ab, aus Toluol/Äthanol (1:5) Schmp. 123°. Als Destillationsrückstand verblieb ein öliges Phenylfluorsiloxan.

Phenylquecksilberacetat: Setzte man 162 g (1 Mol) *Phenyltrifluorsilan* mit 319 g *Quecksilber(II)-acetat* in 500 g *Eisessig* um, so trat sofort heftige Entwicklung von SiF_4 auf (67 g, 86%). Über Nacht fielen 140 g schöne farblose Kristalle, Schmp. 149° (Lit.¹¹): 149°, von *Phenylquecksilberacetat* aus; beim Eindampfen der Mutterlauge konnten nochmals 190 g gewonnen werden. Gesamtausb. 320 g (98%).

Umsetzungen mit Silber- und Kupferoxiden bzw. -carbonaten

Die in der Tab., Spalte 1, aufgeführten *Metalloxide* bzw. *-carbonate* wurden mit *Phenyltrifluorsilan* unter Rückfluß erhitzt, die entweichenden Gase (SiF_4 bzw. $\text{SiF}_4 + \text{CO}_2$) in einer mit flüssigem Sauerstoff gekühlten Falle aufgefangen und durch Einleiten in NH_4HF_2 - und anschließend in $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung in $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ bzw. BaCO_3 übergeführt. Nach Abdestillieren des überschüss. Phenyltrifluorsilans (z. T. i. Vak.) und Aufnahme des festen Rückstandes mit Methylchlorid filtrierten wir das abgeschiedene Metallpulver ab. Aus dem Filtrat wurden Methylchlorid, *Biphenyl*, geringe Mengen „dimeren“ *Phenylfluorsiloxans* der ungefähren Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_2\text{-O-F}_2\text{SiC}_6\text{H}_5$ abdestilliert. Es verblieb ein Polyphenylfluorsiloxan als zähflüssiges Öl. Ergebnisse s. Tab.

Umsetzung von 1000 mMol $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$ mit Silber- und Kupferoxiden bzw. -carbonaten

Einsatz Metall-Verbindung (mMol)	Reaktions-Zeit Temp.	Substanz	Ausbeute mMol	%	Bemerkungen, Analysen
Ag_2CO_3 (200)	2 Stdn. 70–100°	$\text{SiF}_4 + \text{CO}_2$	(46.5 g)	92	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ Ber. F 63.94 (178.1) Gef. F 64.0 (Lit. ⁹): (Methanol) 67.5° 69–71°
		Biphenyl	195	97.5	
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$ (zurückgew.)	322	80.5	
		$(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiOF})_n$	172	86	
		Ag (roh)	(47 g)	—	
Ag_2O (200)	2 Stdn. 70–100°	SiF_4	337	84	Schmp. 68°
		Biphenyl	182	91	
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$ (zurückgew.)	370	93	
		$(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_2)_2\text{O}$	20	—	
		$(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiOF})_n$	193	97	
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (100)	7 Stdn. 100–135°	Ag (roh)	394	98	Ag ⁰ Gef. 99.0%
		$\text{SiF}_4 + \text{CO}_2$	(50 g)	99	
		Biphenyl	169	78	
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$ (zurückgew.)	100	—	
		Benzol	128	—	
CuO (200)	7 Stdn. 104°	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiOF})_n$	250	—	Gaschromatographisch** getrennt und nachgewiesen
		$(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_2)_2\text{O}$	20	—	
		Cu	(16 g)	—	
		Cu	(16 g)	—	
		Biphenyl	7	3.5	

*⁹ $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{OSi}_2$ (302.3) Ber. F 25.14 Si 18.56 Gef. F 25.0 Si 17.9.

** Säule 2 m/6 mm; 10% Nitrilsiliconöl OE 4178/Porolith 0.2–0.3 mm; 80°; H_2 ; 4 l/Std.; 0.34 atü.