

Über Silikone. LXVII¹⁾**Über Organofluorsilane und Organopentafluorosilikate**Von RICHARD MÜLLER und CHRISTIAN DATHE²⁾

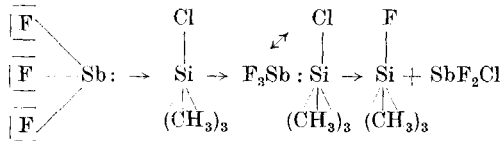
Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Mit wäßrigen Flußsäure- bzw. wäßrigen Fluoridlösungen lassen sich die bei direkter Synthese anfallenden Organochlorsilane als -fluorsilane trennen, da das SiCl_4 in H_2SiF_6 übergeht und die trifunktionellen Verbindungen aus wäßriger Lösung als Salze der Alkyl- bzw. Arylpentafluorokieselsäure an- bzw. ausfallen. Die mono- und difunktionellen Organofluorsilane bilden keine Komplexe. Sie bleiben nach Durchleiten durch die wäßrigen Fluoridlösungen unverändert gasförmig. Die wäßrigen Lösungen der Salze der Organopentafluorokieselsäuren geben mit Schwermetallsalzen die farbigen Alkyle bzw. Aryle der Metalle. Lösungen von $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ usw. sind Reagenzien auf monoalkyliertes bzw. -aryliertes Silizium.

Mechanismus der Fluorierung mit wasserfreiem Antimontrifluorid

Wir hatten früher festgestellt, daß Bortrifluorid³⁾ und Aluminiumtrichlorid⁴⁾ Fluorierungen von Chlorsilanen mit wasserfreiem Antimontrifluorid hemmen bzw. unterdrücken, von Chloralkanen beschleunigen. Antimontrifluorid (Fünfwertiges Antimon ist bei Siliziumverbindungen nicht nötig³⁾) greift mit seinem am Antimon vorhandenen freien Elektronenpaar an den 3d-„Bahnen“ des Siliziums an



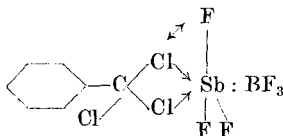
¹⁾ 66. Mitteilung von R. MÜLLER u. Mitarb., s. Zschr. f. Chemie, im Druck.

²⁾ Vorgetragen am 26. 3. 63 von R. MÜLLER auf dem II. Symposium für organische und nichtsilikatische Siliziumchemie in Dresden. Teil einer bei der Technischen Universität Dresden einzureichenden Dissertation von CHR. DATHE.

³⁾ R. MÜLLER u. CHR. DATHE, J. prakt. Chem. [4] **13**, 306 (1961); R. MÜLLER, Angew. Chem. **70**, 511 (1958).

⁴⁾ R. MÜLLER u. CHR. DATHE, Z. anorg. allgem. Chem. **313**, 207 (1961).

Bilden sich die Komplexe $F_3Sb:BF_3$ und $F_3Sb:AlCl_3$, so wird das Elektronenpaar blockiert und die Fluorierung gehemmt oder ganz aufgehoben. Bei Chloralkanen können Fluorierungen trotzdem ablaufen. Die nach BOOTH⁵⁾ dabei zur Umsetzung notwendige Chelatstruktur, die durch unbesetzte Elektronen-, „Bahnen“ am Antimon zustande kommt, kann sich auch noch nach Anlagerung des Bortrifluorids bilden.



Die Fluorierung des Benzotrichlorids wird offenbar sogar durch die Ab-sättigung des freien Elektronenpaares beschleunigt.

Fluorierung mit wäßrigen Antimontrifluoridlösungen

Das Antimontrifluorid unterscheidet sich vom -trichlorid dadurch, daß jenes in erheblichem Maße auch bei größerer Verdünnung ohne Bildung von unlöslichen Oxyfluoriden wasserlöslich ist. Von SCHIEMANN⁶⁾ ist die Meinung geäußert worden, in Wasser läge $[H]^+[SbOHF_3]^-$ vor. Diese Säure müßte dann den Aufbau $H^+ \left[\begin{array}{c} : SbF_3 \\ \cdot\cdot \\ OH \end{array} \right]^-$ mit auch noch einem freien Elektronenpaar

am Antimon haben.

Wäre das richtig, könnte man ferner mit wäßrigen Lösungen von Antimontrifluorid Organochlorsilane fluorieren, und ginge diese Umsetzung auch vom freien Elektronenpaar am Antimon des Anions aus, so müßte auch diese durch Bortrifluorid gehemmt werden. MARANS⁷⁾, SPIALTER⁸⁾ und andere haben Chlorsilane mit wäßriger Flußsäure schon früher fluoriert.

Organochlorsilane, aber auch Silanole, ließen sich auch mit wäßrigen Antimontrifluoridlösungen in -fluorsilane verwandeln⁹⁾. Es lief also die Reaktion



Vorübergehend entstand unlösliches Antimonoxychlorid, nebenbei etwas Hexamethyldisiloxan durch Kondensation des durch Verseifen gebildeten Silanols.

⁵⁾ H. S. BOOTH u. C. F. SWINEHART, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1333 (1935).

⁶⁾ G. SCHIEMANN, Technische Fortschrittsberichte Bd. 52, Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik, Verlag Dr. Dietrich Steinkopf, Darmstadt 1951, S. 23.

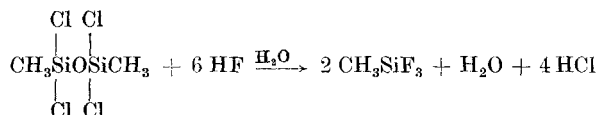
⁷⁾ N. S. MARANS, L. H. SOMMER u. F. C. WHITHMORE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5127 (1951).

⁸⁾ L. SPIALTER, R. S. TOWERS u. M. M. KENT, Tetrahedron Letters **5**, 11 (1960).

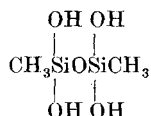
⁹⁾ R. MÜLLER u. CHR. DATHE, Z. anorg. allgem. Chem., im Druck.

Mechanismus der Fluorierung mit wäßrigen Antimontrifluoridlösungen

In der Ansicht, daß die Organofluorsilane über zunächst gebildete Silanole entstehen und erst diese fluoriert werden, sind wir dadurch bestärkt worden, daß zwar bei der Fluorierung von Tetrachlordimethyldisiloxan mit wäßriger Flußsäure unter Spaltung viel Methyltrifluorsilan, dagegen kein Polysiloxan entstanden



mit wäßriger Antimontrifluoridlösung aber sehr wenig CH_3SiF_3 und wahrscheinlich über



ein weißes Polykondensat gebildet wurde. Die SbF_3 -Lösung vermochte im Gegensatz zur Flußsäure das Siloxanol nur schwer zu spalten, die Kondensation trat deshalb in den Vordergrund.

Wasserfreies Bortrifluorid allein fluorierte Chlorsilane nicht, wäßriges dagegen sehr gut (s. Tab. 1, 4).

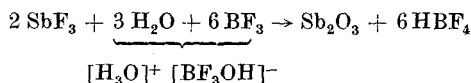
Die Fluorierung des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ mit wäßriger Antimontrifluoridlösung wurde zwar durch Bortrifluorid auch gehemmt (s. Tab. 1). Beim Arbeiten in wasserfreien Gemischen dagegen ließ sich die Fluorierung über 1 Stunde hinweg praktisch völlig unterdrücken³⁾.

Tabelle 1

Ver- such	Einwaage (Mol)			Ausbeute an $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ Mol-% bez. auf			Reaktions-	
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	SbF_3	$\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Mol	Chlorsilan	SbF_3	Dauer Min.	Temp. °C
1	0,37	0,1	—	0,23	62	77	142	25
2	0,19	0,05	0,05	0,075	40	50	94	25
3	0,19	0,05	0,15	0,056	30	37,5	95	24
4	0,19	—	0,15	0,117	63	—	85	24

Bortrifluorid bildet in Wasser abtrennbare Komplexe $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{H}^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-$, Hydroxofluoroborsäure, und $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-$, Dihydroxofluoroborsäure. Eine Wirkung auf das freie Elektronenpaar am Antimon im Sinne obiger, bei der Verwendung von Antimontrifluorid und Bortrifluorid in wasserfreiem Zustand gewonnener Vorstellungen

wäre deshalb nur dann zu erwarten, wenn das SbF_3 als stärkerer Donator die Hydroxylgruppe jeweils aus dem Anion verdrängte. Das ist aber schwer vorstellbar. Aus Tab. 1 geht hervor, daß die Hydroxofluoroborsäuren offenbar recht gute Fluorierungsmittel sind. Sie gehen aber nach der Gleichung



in Gegenwart von Antimontrifluorid verhältnismäßig rasch in Tetrafluoroborsäure über, die nach unseren Versuchen Chlorsilane und Silanole etwas schlechter fluorierten.

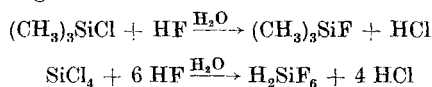
Die Ausbeute verringernde Wirkung des BF_3 beruht also offenbar auf dieser Überführung des Antimontrifluorids in Antimonoxyd und des Bortrifluorids in Tetrafluoroborsäure und nicht auf Blockierung des freien Elektronenpaares am Antimon.

Trennung des bei der direkten Synthese mit Methylchlorid und Silizium anfallenden (azeotropen) Gemisches von SiCl_4 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ mit wäßriger Flußsäure

Die Fluorierung von Chlorsilanen war nicht nur mit wäßriger Flußsäure und Antimontrifluoridlösungen, sondern auch mit denen anderer Fluoride, wie z. B. NH_4F , KF , KHF_2 usw. möglich.

Die schon beschriebene (s. o.) Fluorierung mit wäßriger Flußsäure wurde nun von uns ausgenutzt, die bei der direkten Synthese von Methylchlorsilanen entstehenden Produkte aufzuarbeiten. Zunächst konnten wir Gemische, insbesondere das Azeotrop aus SiCl_4 (65%) und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, mit Erfolg trennen¹⁰⁾.

Es liefen gleichzeitig ab:



Das neben SiCl_4 eingesetzte $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ konnte mit Ausbeuten von 90 bis 95% vor allem dann gewonnen werden, wenn das letzte, was bei der direkten Synthese immer der Fall ist, im Überschuß über das Verhältnis des Azeotropes hinaus vorhanden war.

Aufarbeitung der bei der direkten Synthese anfallenden Destillationsrückstände

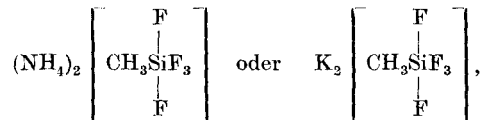
Weiterhin ließ sich Flußsäure zur Aufarbeitung der $\sim 5\%$ betragenden Destillationsrückstände der Methylchlorsilansynthese einsetzen. Sie be-

¹⁰⁾ R. MÜLLER u. CHR. DATHE, Z. anorg. allgem. Chem., im Druck.

stehen aus Polysilanen, Polysiloxanen und etwas Polysilmethylenen. Wasserfreie HF spaltet die Polysiloxane (Booth¹¹), Polysilane aber nicht. Wäßrige Flußsäure spaltete dagegen beide. Die Versuche wurden im Vergleich zur bekannten Aufarbeitung der Rückstände mit HCl + z. B. Dimethylanilin durchgeführt. Man erhält wesentlich mehr CH_3Si - und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Gruppen in Form von Fluorsilanen als mit Salzsäure und Amin in Form von Chlorsilanen.

Darstellung von Salzen der Alkylpentafluorokieselsäuren

Bei dem Versuch, bei diesen Spaltungen die wäßrige Flußsäure durch wäßrige Ammonium- oder Kaliumfluoridlösungen zu ersetzen, fielen nach abgelaufener spaltender Fluorierung Kristalle aus, die sich als

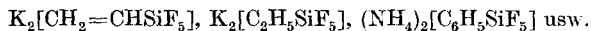


also Salze der Methylpentafluorokieselsäure erwiesen.

Analyse des K-Salzes:	% K	% C	% H	% F	% Si
gef.:	35,7	5,5	1,5	43,9	11,6 ¹²⁾
ber.:	36,07	5,55	1,39	43,7	12,97

Man kann sie z. B. durch Einleiten von CH_3SiF_3 in wäßrige NH_4F -Lösung rein gewinnen.

Wir fanden, daß offenbar eine Vielzahl von Organotrichlorsilanen bzw. trifluorsilanen solche Salze geben. Z. B. waren darstellbar:



Beim Versuch, die Verbindungen $\text{K}_2[\text{HSiF}_5]$ oder $\text{K}_2[(\text{CF}_2=\text{CF})\text{SiF}_5]$ zu gewinnen, traten allerdings, obwohl sie offenbar doch ganz kurzzeitig vorhanden waren (Bildung eines weißen Niederschlages vor dem Zerfall bei der ersten), Spaltungen unter Bildung von H_2 und $\text{CF}_2=\text{CFH}$ auf. Die Salze, besonders das $(\text{NH}_4)_2\text{CH}_2=\text{CHSiF}_5$, sind wasserlöslich; sie fallen aber bei entsprechend hoher Konzentration abfiltrierbar aus. Die Kalium- lösen sich schwerer als die Ammoniumsalze (genaue Löslichkeitsbestimmungen sind im Gange). Sie sind vor allem in Gegenwart von überschüssigem Fluorid verhältnismäßig hydrolysefest. Das Salz $\text{K}_2[\text{CH}_3\text{SiF}_5]$ wurde bei 20 °C auch durch Überleiten von CH_3SiF_3 über festes KF erhalten.

¹¹⁾ H. S. BOOTH u. M. L. FREEDMANN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2847 (1950).

¹²⁾ Der Wert für das Silizium ist in diesem Falle deshalb zu niedrig, weil wir zu dessen Bestimmung, wie bei uns üblich, die Kieselsäure in Gegenwart von AlCl_3 mit Säure fällten und in Lösung gebliebene Reste mit Hilfe der Molybdänblaureaktion colorimetrisch zu erfassen versuchten. Bei diesen Komplexen versagt aber die letzte.

Aus den Lösungen konnte z. B. das CH_3SiF_3 entweder durch Erhitzen zum Sieden unter teilweiser oder durch Ansäuern ohne nennenswerte Hydrolyse rückgewonnen werden.

Die di- und monofunktionellen Organofluorsilane gaben, wenigstens nach unseren bisherigen Erfahrungen, keine entsprechenden Komplexe. Man konnte infolgedessen z. B. Methyltrifluorsilane mittels Durchleiten durch wäßrige Ammoniumfluoridlösung von unverändert gasförmig bleibendem Dimethyldifluorsilan und Trimethylfluorsilan trennen.

Trennung der bei der direkten Synthese anfallenden Organochlorsilane als -fluorsilane in wäßrigen Lösungen

Die eben genannten Unterschiede im Verhalten der Organofluorsilane verschiedener Funktionalität wurden deshalb zu Trennungen der Methylchlorsilan-Gemische aus der direkten Synthese ausgenutzt.

Dabei konnte gleichzeitig einmal das azeotrope Gemisch gespalten und zum anderen die Bildung von Rückständen auf Grund der oben erwähnten Reaktionen weitgehend vermieden werden. Destillationen waren, abgesehen von der (wenn überhaupt erforderlichen) Trennung des $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$, dann nicht mehr nötig. Es wurde in folgender Weise vorgegangen (s. Abb. 1).

Methylchlorsilangemisch
aus der direkten Synthese

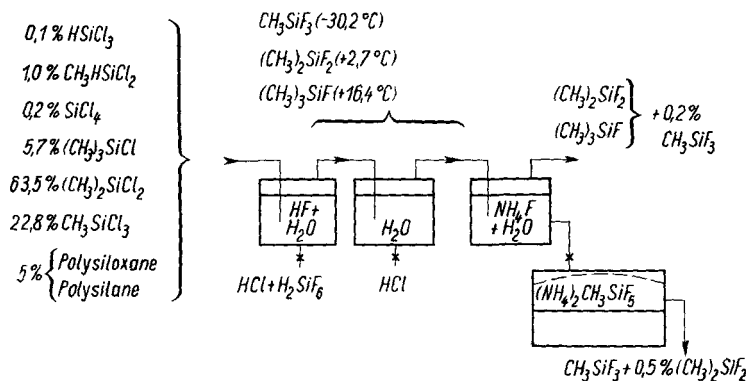


Abb. 1. Trennung der bei der Umsetzung von Methylchlorid mit Silizium/Kupfergemischen sich bildenden Methylchlorsilane über Methylfluorsilane auf „nassem“ Wege

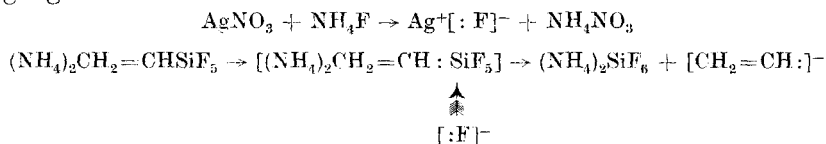
Die Ausbeuten an so gewonnenen Methylfluorsilanen liegen bisher bei etwa 85–90%. An deren Verbesserung wird gearbeitet. Das $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ ging dabei allerdings unter Wasserstoffabspaltung und CH_3SiF_3 -Bildung verloren.

Rückstände entstanden kaum noch. Nur im Gefäß mit der wäßrigen Flußsäure bildete sich auf der Oberfläche eine dünne Ölschicht. Sie war aber bei den Laborversuchen so gering, daß wir sie bisher noch nicht untersuchen konnten. Bei der Trennung der Phenylchlorsilane ergeben sich grundsätzlich dieselben Möglichkeiten.

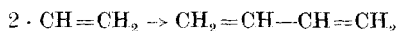
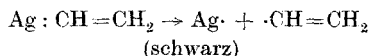
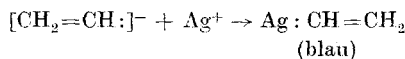
Darstellung von Metallalkylen und -arylen aus den Komplexen der Pentafluorokieselsäure

Als wir die entsprechenden komplexen Silbersalze herstellen bzw. als wir prüfen wollten, ob die Lösungen chlorfrei wären, wurde überraschend beobachtet, daß beim Methyl- über gelb ein grauer, sich aufhellender, beim Phenyl- ein gelb bis orangefarbener, beim Vinylkomplex ein tief blauschwarzer Niederschlag ausfiel.

Schließlich schied sich aus allen besonders im Licht metallisches Silber z. T. in Form eines Spiegels ab, obwohl die Verbindungen sicher frei von HSi-Bindungen waren. Der blaue Niederschlag z. B. beim Vinyl- konnte als Silbervinyl, der orangefarbene beim Phenylkomplex als Silberphenyl usw. erkannt werden. Diese Verbindungen sind offenbar durch Anlagerung von Silbernitrat $(C_6H_5Ag)_2 \cdot AgNO_3$ stabilisiert. Die soeben genannte Phenylverbindung ist bereits aus Triphenyläthylblei und Triphenyläthylzinn mit Silbernitrat in wasserfreiem Äthanol von KRAUSE und SCHMITZ¹³⁾ erhalten worden. Die von uns gefundene Bildung in wäßrigen Lösungen war überraschend. Es laufen bei der Vinylverbindung wahrscheinlich folgende Vorgänge ab:



Es entsteht u. U. vorübergehend siebenbindiges Silizium, dessen Bildung bisher allerdings abgelehnt wurde, denn $(NH_4)_3SiF_7$ ist nach Röntgenogrammen nur ein Doppelsalz (HOARD¹⁴⁾).



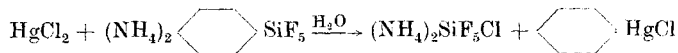
¹³⁾ E. KRAUSE u. M. SCHMITZ, Ber. 52, 2159 (1919); G. SEMERANO u. L. RICCOBONI, Ber. 74 1089 (1941); H. GILMAN u. L. A. WOODS, J. Amer. chem. Soc. 65, 435 (1943).

¹⁴⁾ J. L. HOARD u. M. B. WILLIAMS, J. Amer. chem. Soc. 64, 633 (1942); s. neuerdings aber R. G. PEARSON, D. N. EDINGTON u. F. BASOLO, J. Amer. chem. Soc. 84, 3233 (1962).

Das Butadien wurde nachgewiesen. Beim Zerfall des Methylkomplexes wurden Äthan und Methan gefunden.

Die Lösungen mußten auf Grund dieses Verlaufes nicht nur Reduktions- (Silberspiegel), sondern auch Alkylierungs- und Arylierungsmittel sein.

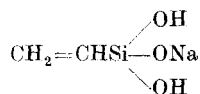
Folgende Umsetzung konnte deshalb verwirklicht werden:



Ähnlich wie Silber- und Quecksilber- verhielten sich Gold- z. T. auch Kupfer-salze. Im einzelnen haben wir aber noch nicht alle hier möglichen Reaktionen untersucht.

Wäßrige Silbernitrat-Fluorid-Lösungen als Reagenzien auf weitere Verbindungen mit monoalkyliertem bzw. -aryliertem Silizium

Bei der Behandlung von $\text{CF}_2=\text{CFSiCl}_3$ ¹⁵⁾ mit AgNO_3 - und Fluoridlösungen entstand auch eine wahrscheinlich durch Trifluorvinylsilberbildung erklärbbare Blauviolett-färbung, obwohl sich das Komplexsalz bei obigen Versuchen als nicht beständig erwiesen hatte (s. S. 238). Eine entsprechende Umsetzung konnte beim wasserlöslichen Natriumvinylsilikonat beobachtet werden.

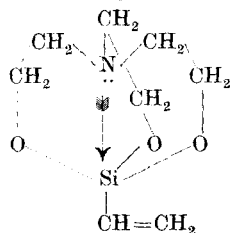


Durch Bildung des angenommenen höherbindigen Siliziums wird die Si—C-Bindung offenbar so gelockert, daß schließlich auch hierbei Silbervinyl und zum Schluß Silber entstanden.

$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OH})_3$, bzw feste Vinylsilikonsäure, reagierten, wenn auch träger, ähnlich.

Eine Lösung von AgNO_3 wäre, so glaubten wir¹⁶⁾, ein Reagenz auf mehr als vierbindiges Silizium. Verbindungen, die solches enthalten, hätten deshalb schon mit Silbernitrat allein reagieren müssen.

In der wasserlöslichen Verbindung



5-Vinyltriptychsiloazolidin

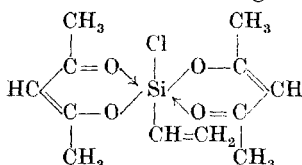
4,6,11,1,5-Trioxazasila-5-vinyltricyclo-[3,3,30^{1,5}]-undecan

¹⁵⁾ R. MÜLLER u. M. DRESSLER, J. prakt. Chem., im Druck.

¹⁶⁾ Versuche gemeinsam mit S. MUNKELT.

soll auf Grund spektroskopischer Daten fünfbindiges Silizium¹⁷⁾ vorhanden sein, da das freie Elektronenpaar am Stickstoff in die 3d-Bahnen am Silizium eingriffe.

Mit AgNO_3 -Lösung allein gab sie jedoch keine Blaufärbung. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fluorid-Ionen bzw. bei Verwendung von Silberfluorid trat aber in wäßriger Lösung die tiefblaue Farbe des Silbervinyls auf. Die gegebenenfalls erhöhte Bindigkeit des Siliziums in der ursprünglichen Verbindung reichte also offenbar noch nicht aus, die Silberalkylreaktion auszulösen. Wahrscheinlich muß die Bindigkeit erst durch anwesende Ionen des stark elektronegativen Fluors noch weiter erhöht werden. In diesem Zusammenhang wurde auch noch das Bis-(acetylacetonyl)-vinylsilikoniumchlorid¹⁸⁾ geprüft, in dem das Silizium sechsbindig ist¹⁹⁾.



Da die Verbindung stark hydrolyseempfindlich ist, wurde sie trocken mit Silbernitrat verrieben. Sie zeigte dabei zunächst auch bei Aufsetzen eines Tropfens Wasser keine, sofort aber eine Blaufärbung bei zusätzlicher Zugabe von NH_4F -Lösung. Mit diesen Abläufen hängt offenbar eine sehr alte Beobachtung des einen von uns zusammen, daß Dioxodisiloxan ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_3$)_x usw. Silber-, Kupfer-, Quecksilbersalze sehr viel leichter und schneller reduzierte, wenn Fluoridionen zugegen waren²⁰⁾.

Ein Gemisch von Silbernitrat und Ammoniumfluorid bzw. Silberfluorid (auch andere Schwermetallsalze und andere Fluoride sind brauchbar) scheinen in vielen Fällen geeignete Reagenzien auf monoalkyliertes und -aryliertes Silizium zu sein. Unter Umständen kann man die Alkyle oder Aryle durch die Farbe der gebildeten Metallverbindung unterscheiden. Wahrscheinlich treten die Reaktionen nur dann auf, wenn sich zwischenzeitlich Komplexe mit sehr hochbindigem Silizium bilden können. Unsere Versuche über die Pentafluororganokieselsäurekomplexe sind noch nicht abgeschlossen. Inwieweit diese Reaktionen quantitativ verlaufen und wo ihre Grenzen liegen, muß noch in einzelnen untersucht werden.

¹⁷⁾ C. L. FRYE, G. E. VOGEL u. J. A. HALL, J. Amer. chem. Soc. **83**, 996 (1961).

¹⁸⁾ Versuche gemeinsam mit W. GROCHALSKI.

¹⁹⁾ R. WEST, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3246 (1958).

²⁰⁾ R. MÜLLER, D. R. P. A. C 58141 (26. 3. 43), DWP 5896 (DDR); Chem. Techn. **2**, 7 (1950); R. KÖHNE, Diss. TU Dresden (1961) S. 98; R. MÜLLER u. H. KRÖNING, Dtsch. Textil-techn. **13**, 259 (1963).

Radebeul-Dresden, Institut für Silikon- und Fluorkarbonchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. April 1963.