

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55 988

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 o, 26/03

Zgłoszono: 27.VIII.1964 (P 105 574)

Pierwszeństwo: 22.VII.1964 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

MKP C 07 f 3/10

Opublikowano: 10.IX.1968

UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. dr Richard Muller, mgr Christian Dathe

Właściciel patentu: Institut für Silikon — und Fluorkarbon-Chemie,
Radebeul (Niemiecka Republika Demokratyczna)Sposób alkilowania, alkenowania, arylowania lub redukowania
soli metali ciężkich za pomocą trójpodstawionych organosilanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób alkilowania, alkenowania, arylowania lub redukowania soli metali ciężkich za pomocą trójpodstawionych organosilanów.

Znane jest redukowanie soli metali ciężkich za pomocą organofluorosilanów lub przeprowadzanie ich w związki metaloorganiczne.

Znane jest również prowadzenie reakcji tworzenia kompleksowych organofluorokrzemianów i reakcji z solami metali ciężkich w jednym stadium.

W opisie patentowym nr 54408 omówiony jest sposób polegający na tym, że do mieszaniny reakcyjnej zawierającej organotrójfluorosilan i sole metali ciężkich dodaje się fluorki metali alkalicznych lub fluorek amonu, wskutek czego jako produkt pośredni tworzy się odpowiedni organotrójfluorokrzemian metalu alkalicznego lub amonowy, który reagując z solami metali daje związek metaloorganiczny lub redukuje metale do wolnych kationów. Wydajność przy tym jest prawie ilościowa.

Stwierdzono, że alkilowanie, alkenowanie, arylowanie lub redukowanie soli metali ciężkich za pomocą organotrójfluorosilanów przebiega prawie ilościowo również w nieobecności fluorków metali alkalicznych lub fluorku amonu, przy czym zmniejsza się tworzenie produktów ubocznych. Według wynalazku organotrójfluorosilan wkrapla się lub wprowadza w postaci gazowej do roztworu soli

2

metal ciężkiego. Szczególnie korzystnie jednak przebiega reakcja, jeżeli prowadzi się ją w obecności kwasu zwłaszcza kwasu fluorowodorowego, ponieważ wówczas do procesu można stosować jako substancje wyjściowe nie tylko organotrójfluorosilany ale także inne trójpodstawione organosilany, które w środowisku kwasu fluorowodorowego przechodzą w odpowiednie trójfluorosilany.

Trudności powodowane tworzeniem się trudno rozpuszczalnych fluorków metali można usunąć przez dodanie substancji zwiększających ich rozpuszczalność, na przykład przez dodanie NH_4Cl do soli rtęci.

W celu zwiększenia rozpuszczalności zwłaszcza lotnych, fluorosilanów w roztworze soli metalu stosuje się środki zwiększające ich rozpuszczalność, na przykład alkohol lub reakcję prowadzi się w rozpuszczalnikach organicznych.

Jak już wspomniano zamiast organofluorosilanów można stosować inne trójpodstawione organosilany szczególnie wtedy, gdy można je przeprowadzać kwasem fluorowodorowym w organotrójfluorosilany. Zaliczają się do nich również mieszaniny organosilanów znajdujące się na przykład w pozostałościach syntezy organochlorowcosilanów.

Przykład I. Do 205 g nasyconego w temperaturze pokojowej roztworu chlorku rtęciowego (zawierającego 0,05 mola HgCl_2), zakwaszonego 15 g 40% kwasu fluorowodorowego wkrapla się 10,5 g fenylotrójchlorosilanu. Mieszaninę reakcyjną chłodzi

dzi się wodą i pozostawia na noc w temperaturze -10°C . Otrzymuje się 13,5 g surowego chlorku fenylo-rtęciowego (87% wydajności teoretycznej).

Przykład II. 27 g HgCl_2 rozpuszcza się w 320 g alkoholu etylowego i zaddaje 30 g 40% kwasu fluorowodorowego. Wkrapla się 21 g fenylo-trójklorosilanu przy jednoczesnym chłodzeniu i wstrząsaniu. Mieszaninę pozostawia się w ciągu 5 godzin w temperaturze pokojowej, a następnie przez noc ochładza się ją w temperaturze -10°C . Chlorek fenylo-rtęciowy wytrąca się w formie pięknych krystalicznych blaszek. Wydajność produktu surowego wynosi 25 g (80%). Czysty produkt po przekrystalizowaniu z alkoholu etylowego topnieje w temperaturze $249-250^{\circ}\text{C}$.

Przykład III. 120 g nasyconego roztworu chlorku rtęciowego, zakwaszonego 16 g 75%-wego kwasu fluorowodorowego, zaddaje się 6,5 g chlorku amonu dla rozpuszczenia tworzącego się białego osadu. Przy nasycaniu mieszaniny metylo-trójklorosilanem (CH_3SiF_3) wytrąca się chlorek metylo-rtęciowy w ilości 5,5 g (76%).

Przykład IV. Do roztworu 8 g chlorku rtęciowego w 75 g alkoholu etylowego, zakwaszonego 13 g 40% kwasu fluorowodorowego, wprowadza się metylo-trójklorosilan aż do nasycenia. Po ochłodzeniu przez noc do temperatury -10°C otrzymuje się 7 g (95%) pięknych kryształów chlorku metylo-rtęciowego.

Przykład V. 570 g nasyconego wodnego roztworu chlorku rtęciowego zakwasza się 22 g 75% kwasu fluorowodorowego, a tworzący się biały osad rozpuszcza się przez dodanie 3 g chlorku amonu i wkrapla 20 g metylo-trójklorosilanu. Następnie wytrąca się 22 g (65%) chlorku metylo-rtęciowego w postaci pięknych blaszek.

Przykład VI. Do 250 g nasyconego wodnego roztworu chlorku rtęciowego z dodaną niewielką

ilością chlorku amonu i zakwaszonego 25 g 75% kwasu fluorowodorowego wkrapla się zamiast czystego metylo-trójklorosilanu pozostałość podestylacji po syntezie metylochlorosilanu. Powstaje mazisty osad z którego otrzymuje się chlorek metylo-rtęciowy przez krystalizację z alkoholu etylowego.

Przykład VII. Do 120 g nasyconego roztworu chlorku rtęciowego wprowadza się aż do nasycenia gazowy metylo-trójklorosilan. Otrzymuje się 3 g (41%) zanieczyszczonego chlorku metylo-rtęciowego.

Przykład VIII. Do roztworu 17 g azotanu srebra w 434 g wody, zakwaszonego 15 g 40% kwasu fluorowodorowego, wprowadza się CH_3SiF_3 . Wytrąca się srebro metaliczne w postaci jasno błyszczącego lustra. Gdy reakcję prowadzi się w alkoholu, otrzymuje się srebro w postaci rozdrobnionej o zabarwieniu czarnym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób alkilowania, alkenowania i arylowania lub redukowania soli metali ciężkich za pomocą podstawionych organosilanów, **znamienny tym**, że sole metali ciężkich poddaje się reakcji z trójpodstawionymi organosilanami w obecności kwasów, zwłaszcza kwasu fluorowodorowego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się środki zwiększające rozpuszczalność tworzących się w środowisku reakcyjnym fluorków metali ciężkich oraz rozpuszczalność lotnych fluorosilanów.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środowisko reakcji stosuje się niższy alkohol alifatyczny.