



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07. IX. 1965 (P 110 759)

Pierwszeństwo: 12. VII. 1965 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 25. I. 1968

Kl. 12 o, 26/03

MKP C 07 f

UKD

14/10

Współtwórcy wynalazku: mgr chem. Christian Dathe, prof. dr Richard Müller

Właściciel patentu: Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie, Radebeul (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania aminoorganofluorokrzmianów o wysokim stopniu odporności na działanie wody, kwasów i zasad

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aminoorganofluorokrzmianów o wysokim stopniu odporności na działanie wody, kwasów i zasad.

Wiadomo, że organofluorokrzmiany np. o ogólnym wzorze $M_2(RSiF_3)_n$, w którym R oznacza resztę organiczną jak alkil, aryl i alkenyl, a M oznacza metal zwłaszcza alkaliczny lub amon, można wytwarzać przez reakcję organotrójfluorosilanów o ogólnym wzorze $RSiF_3$, w którym R ma wyżej podane znaczenie, za pomocą roztworów lub zawiesin fluoroków, np. fluorku amonowego lub fluorku potasu, przy czym fluorek metalu alkalicznego tworzy związek kompleksowy z trójfluorosilanem.

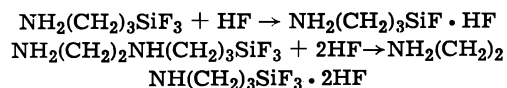
Uzyskane organofluorokrzmiany hydrolizują po pewnym czasie w wodzie, a w kwasach i zasadach nawet rozkładają się natychmiast. W obecności wodnego roztworu kwasu fluorowodorowego rozpadają się tworząc trójfluorosilany. Np. metyloetylo- i propylotrójfluorosilany. W innych przypadkach ulega rozszczepieniu wiązanie Si—C, przy czym uwalniają się związki węglowodorowe. Na przykład fenylopięćciofluorokrzmian amonowy zadany kwasem wydziela benzen, n-propenylopęćciofluorokrzmian amonu-propen.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że można otrzymywać trwałe organopięćciofluorokrzmiany odporne na wodę, kwasy i zasady w ten sposób, że organotrójfluorosilany, zawierające w reszcie organicznej grupy aminowe, wprowadza się w reakcję z wod-

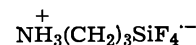
2

nym kwasem fluorowodorowym w środowisku wodnym lub wodno-alkoholowym.

Kwas fluorowodorowy przyłącza się do aminoorganotrójfluorosilanu w następujący sposób:



Uzyskana stabilność produktu jest wynikiem tworzenia się ugrupowania amoniowego i prawdopodobnie powstania wewnętrznego kompleksu o przypuszczalnym wzorze



Reszta organiczna związana z grupą aminową stanowi jednocześnie kation. Wyraźnie występuje jon dwubiegunowy.

Utworzone sole wydzielają się z roztworu. Na sole te nie działa woda, nadmiar kwasu fluorowodorowego, solnego, azotowego i wodorotlenek amonu. Rozcieńczony roztwór wodorotlenku sodowego powoduje powolny rozkład.

Podobnie jak proste aminoorganotrójfluorosilany np. $NH_2(CH_2)_3SiF_3$, reagują również aminoorganotrójfluorosilany podstawione przy azocie grupą alkilową oraz takie, które zawierają kilka grup aminowych w reszcie organicznej.

Jako produkty wyjściowe można stosować za-

miast aminoorganotrójfluorosilanu również takie aminoorganosilany jak trójetoksy- lub chlorosilany, które z kwasem fluorowodorowym przechodzą w odpowiednie fluorosilany.

Aminoorganofluorokrzmiany mogą być stosowane np. jako środki wprowadzające grupy organiczne.

Przykład I. 26 g czystego aminoetyloamino-propylo-(trójetoksy)-silanu $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ wkraplano do silnie wstrząsanej uprzednio ochłodzonej mieszaniny złożonej z 28 g 40% kwasu fluorowodorowego i 28 g alkoholu etylowego. Utworzoną papkę rozcieńczono 50 ml alkoholu i wytrąconą sól odsączono. Otrzymano 21,5 g (95%) związku o składzie $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_2\text{SiF}_5$ (analiza wykazała zawartość 26,2% C; 7,5% H; 11,8% N; 40,2% F; wyliczono 26,54% C; 6,68% H; 12,38% N; 41,99% F).

Otrzymany produkt rozpuszczał się trudno w zimnej wodzie, można go jednak było przekrystalizować z wrzącej wody bez istotnej zmiany składu (po przekrystalizowaniu znaleziono 26,0% C; 6,1% H). Produkt był odporny na kwasy i wodę. Rozcieńczone zasady rozkładają go bardzo powoli.

Przykład II. 23 g aminopropylotrójetoksy-silanu $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ wkraplano do silnie wstrząsanej, uprzednio oziębionej mieszaniny złożonej z 28 g 40% kwasu fluorowodo-

rowego i 28 g etanolu i odsączono tworzący się biały osad (9,5 g; 58%).

Po przekrystalizowaniu z wody otrzymano produkt o następującym składzie: 22,2% C; 5,8% H; 46,3% F; obliczono dla $\text{C}_3\text{H}_9\text{NSiF}_4$: 22,08% C; 5,56% H; 46,58% F.

Produkt krystalizował w postaci bezbarwnych dużych kryształów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania aminoorganofluorokrzmianów o wysokim stopniu odporności na działanie wody, kwasów i zasad, **znamienny tym**, że organotrójfluorosilany, zawierające grupy aminowe w reszcie organicznej, poddaje się reakcji z kwasem fluorowodorowym.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako produkt wyjściowy stosuje się aminoorganosilany, które przeprowadza się za pomocą kwasu fluorowodorowego w odpowiednie fluorosilany w znany sposób.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że reakcje prowadzi się w środowisku wodnym lub wodnoalkoholowym.