



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10. III. 1964 (P 103 957)

Pierwszeństwo: 25. III. 1963 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 25. I. 1968

Kl. 12 o, 26/03

MKP C 07 f 4/00
C07 f 3/10
M

UKD

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

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

Sposób alkilowania, alkenowania i arylowania lub redukowania soli metali ciężkich

1

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

Związki organiczne krzemu zawierają wiązanie Si-C, odznaczające się dużą trwałością. Właściwość tę wykorzystuje się w wielu technicznych dziedzinach np. przy produkcji silikonów — tworzyw sztucznych odpornych na działanie temperatury, wody i chemikaliów.

Oslabienie wiązania Si-C występuje dopiero wtedy, gdy słaba w ogóle polaryzacja dipola Si-C zostanie wzmocniona, np. przez zastąpienie wodoru w grupie alkilowej chlorowcami lub innymi elektroujemnymi atomami lub grupami. W ten sposób następuje, np. przy traktowaniu nadfluorowych alkilochlorosilanów wodnym kwasem fluorowodorowym, oprócz podstawienia atomów Cl związanych z krzemem, dodatkowo całkowite rozerwanie wiązania Si-C w sposób przedstawiony na rysunku schematem reakcji (w występujących na rysunku wzorach R jest rodnikiem alkilonadfluorowym).

W przeciwieństwie do tego np. metylo-, etylo- i fenylotrójchlorosilany reagują w tych samych warunkach jedynie z wytwarzaniem odpowiednich alkilo- i arylootrójfluorosilanów.

Sposób według wynalazku polega na alkilowaniu, arylowaniu lub redukcji soli metali ciężkich przez wprowadzenie w reakcję tych soli z organopentafluorokrzemianami.

2

Stwierdzono nieoczekiwanie, że wiązanie Si-C w wyżej wymienionych, bardzo trwałych trójpodstawionych związkach alkilo- alkenylo- i arylo-krzemowych, można rozerwać w temperaturze pokojowej, przy czym w obecności jonów fluoru alkilują one lub arylują sole metali ciężkich.

Jeżeli rozcieńczony roztwór azotanu srebrowego wkrapla się do fenylotrójfluorosilanu w wodnym roztworze fluorku amonu, to nieomal natychmiast występuje zabarwienie żółte lub pomarańczowe i wytrąca się tak samo zabarwiony osad AgC_6H_5 stabilizowany przez AgNO_3 , który następnie rozkłada się przede wszystkim pod wpływem światła, w niezbyt niskich temperaturach przy jednoczesnym wydzielaniu srebra metalicznego.

Reakcję można prowadzić z wszystkimi organotrójfluorosilanami, przy czym otrzymuje się odpowiednie związki organiczne srebra jako produkty pośrednie. W ten sposób z metylotrójfluorosilanu powstaje w odpowiednich warunkach, prawdopodobnie przez przyłączenie AgNO_3 , żółty lub pomarańczowo zabarwiony związek metylo-srebrowy. Z winylotrójfluorosilanu wytrąca się ciemnoniebieski związek pośredni, który rozkłada się, przy czym wydziela się srebro w postaci lustra srebra oraz butadien.

W miejsce azotanu srebrowego można z takim samym skutkiem zastosować inne rozpuszczalne sole srebra np. AgF .

Sposób według wynalazku nie ogranicza się je-

dynie do srebra. Np. przy zadaniu roztworu siarczynu miedzi fenylotrójfluorosilanem w roztworze fluorku amonu następuje również redukcja poprzez tworzący się jako produkt pośredni związek organiczny miedzi. Podobnie przebiega reakcja przy stosowaniu roztworu chlorku złota.

Jeżeli stosuje się metale, które tworzą trwałe związki organiczne, odporne na powietrze i wilgoć, reakcja zatrzymuje się na stadium alkilacji lub alkenylacji, lub arylicacji i związek metaloorganiczny można wyosobnić.

Można więc w prosty sposób wytrącać ilościowo odpowiednie trudno-rozpuszczalne chlorki lub azotany związków rtęci przez zmieszanie wodnych roztworów chlorku lub azotanu rtęciowego z roztworami organotrójfluorosilanów, przy czym wytrącają się ilościowo odpowiednie trudnorozpuszczalne chlorki lub azotany organicznych związków rtęci, które wyosobnia się w znany sposób lub przeprowadza w organiczne związki rtęci o dwóch podstawnikach organicznych. Jeżeli stosuje się związki jednowartościowej rtęci, np. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, występuje szare zabarwienie, wskazujące że obok metalicznej rtęci powstają odpowiednie związki rtęci dwuwartościowej np. azotan organicznego związku rtęci dwuwartościowej. Zamiast organotrójfluorosilanu można korzystnie stosować sole kwasu organopięciofluorokrzemowego.

Odpowiednią wymianę osiąga się jednakże już przez traktowanie nie zawierających fluorku trójpodstawionych związków organicznych krzemu, jak winylokrzemianu srebra, np. azotanem srebrowym w obecności roztworu fluorku.

Sposób według wynalazku nie ogranicza się do prowadzenia reakcji w środowisku rozpuszczalnika np. wody. Reakcję można również prowadzić stosując reagenty w postaci stałej np. przez ucieranie stałego azotanu srebrowego ze stałym fenylopięciofluorokrzemianem amonu. Po krótkim czasie występuje zabarwienie żółte i szarobrazowe, które wskazuje, że przebieg reakcji jest taki sam, jak w roztworach wodnych.

Wynalazek umożliwia w sposób prosty alkirowanie, alkenylowanie i arylowanie lub redukowanie soli metali ciężkich. Szczególnie korzystnym jest fakt, że reakcje można prowadzić po prostu przez zmieszanie wodnych roztworów wyżej wymienionych związków i często bez stosowania ogrzewania, przy czym uzyskuje się ilościowe wydajności. Jeżeli przy tym tworzą się nietrwałe związki metaloorganiczne np. miedzi lub srebra, wówczas reakcja przebiega jako reakcja redoksy i jako taka może być wykorzystana.

Poza tym sposób według wynalazku jest dogodną, dotąd nieznaną, metodą otrzymywania organicznych rodników w wodnym roztworze. Ponieważ organotrójfluorosilany są łatwiej dostępne niż odpowiednie związki organiczne ołowiu lub cyny z czterema rodnikami, które dotąd w głównej mierze stosowane były do produkcji związków organicznych srebra (Krause i Schmitz, Ber. 52, 2159, 2161; G. Semerano i L. Riccoboni, Ber. 74, 1099; H. Gilman i L. A. Woods, J. Amer. Chem. Soc. 65 (1943/435), stanowi to dalszą zaletę wynalazku. Związki winylo-srebrów nie były

dotychczas dostępne, w związku z tym nie były znane.

Sposób wytwarzania trwałych związków metaloorganicznych, takich jak halogenki organicznych związków rtęci w wodnym roztworze, również nie był znany.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek.

10 Przykład I. Do 6,25 fluorku amonowego w 120 ml H_2O dodano 8,5 g azotanu srebra w 100 ml H_2O i 8 g fenylotrójfluorosilanu przy energicznym mieszaniu. Wytrącił się osad o zabarwieniu żółtym do pomarańczowoczerwonego, który odsączono i przemyto. Przy suszeniu produkt zmieniał barwę poprzez brązową w czarną. Praktycznie otrzymany produkt był wolny od Si, NH_4 i F — i zawierał C, H, metaliczne srebro i AgNO_3 . Był to częściowo rozłożony $(\text{AgC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{AgNO}_3$ (patrz Krause i Schmitz, Chem. Ber. 52 (1919/2150)).

25 Przykład II. 50 ml 25% wody amoniakalnej zobojętniano ostrożnie 17,5 ml 86% roztworu wodnego kwasu fluorowodorowego, po czym dodano 8 g chlorku rtęci w 120 ml wody i wprowadzono 30 g metylotrójfluorosilanu (temperatura wrzenia -30°C), który otrzymano z pozostałości po destylacji przy syntezie metylochlorosilanu ($\text{Si}/\text{Cu} + \text{CH}_3\text{Cl}$) za pomocą rozcieńczonego kwasu fluorowodorowego. Uzyskano 7 g surowego CH_3HgCl o temperaturze topnienia 167°C .

Przykład III. Wytwarzanie chlorku metylortęciowego.

35 Do 9 g stałego $(\text{NH}_4)_2(\text{CH}_3\text{SiF}_5)$, wytworzonego przez wprowadzenie CH_3SiF_3 do wodnego roztworu fluorku amonowego, dodano w 30 g 2% roztworu NH_4F i 11,2 g HgCl_2 , rozpuszczonych w 160 g H_2O . Natychmiast wystąpił gęsty, biały dobrze oddzielający się osad, który odsączono, przemyto trzykrotnie zimną wodą i osuszono nad P_2O_5 . Wydajność surowego produktu wynosiła 10 g. Produkt reakcji, krystalizujący w postaci bezbarwnych łusek o odrażającym zapachu, po przekrystalizowaniu z alkoholu, wykazywał temperaturę topnienia $167-168^\circ\text{C}$. Temperatura topnienia CH_3HgCl wynosi 167°C (170°C) — (Beilstein). W produkcie rozpuszczonym w gorącym alkoholu stwierdzono chlor przez działanie AgNO_3 w alkoholu.

Przykład IV. Wytwarzanie chlorku winylo-rtęciowego.

55 Do 9 g stałego $(\text{NH}_4)_2(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiF}_5)$, wytworzonego przez wprowadzenie $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiF}_3$ do wodnego roztworu fluorku amonowego, dodano 30 g 2% roztworu NH_4 i 11,2 g HgCl_2 rozpuszczonego w 160 g wody. Reakcja przebiegała jak w przykładzie III. Otrzymano 10 g surowego produktu. Temperatura topnienia po przekrystalizowaniu ze 100 g alkoholu wynosiła $174-176^\circ\text{C}$, wydajność 6 g. Substancja krystalizowała w postaci dużych, błyszczących, bezbarwnych łusek, o odrażającym zapachu, utrzymującym się przez dłuższy czas na skórze.

Przykład V. Wytwarzanie chlorku fenylotęciowego.

Do 12 g stałego $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$, wytworzonego przez wkraplanie $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$ do wodnego roztworu fluorku amonowego dodano 66,5 g 2% roztworu NH_4F i roztworu 11,2 g HgCl_2 w 160 g H_2O . Reakcja przebiegała jak w przykładzie III. Otrzymano 14 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ w stanie jeszcze nieco wilgotnym. Po przekrystalizowaniu z alkoholu temperatura topnienia wynosiła 249–250°C. Wydajność 11 g. Temperatura topnienia $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ (według Beilsteina) wynosiła 250–251°C.

Przykład VI. Wytwarzanie azotanu fenylotęciowego.

Do 12 g stałego $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$, wytworzonego jak w przykładzie V, dodano 18 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczonych w 30 g wody i 15 ml 2nHNO_3 . Reakcja przebiegała jak w przykładzie III. Otrzymano 16,5 g produktu surowego. Po przekrystalizowaniu małej ilości z alkoholu uzyskano drobnokrystaliczny proszek o temperaturze topnienia 186°C (rozkład). Temperatura topnienia $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgNO}_3$ wynosi około 176–180°C z rozkładem (Beilstein).

Przykład VII. Wytwarzanie fenylsrebra.

Do 12 g stałego $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$, wytworzonego jak w przykładzie V, dodano 120 g 2% roztworu wodnego NH_4F i roztworu 8,5 g AgNO_3 w 100 g wody, przy czym roztwór zabarwiał się natychmiast na żółto, a następnie pomarańczowo. Przy silnym mieszaniu występowało natychmiast kłaczkowanie i osad o podobnym zabarwieniu, który odsączono i przemycło. Osad ten przy suszeniu szybko zmieniał barwę poprzez brązową na czarną. Praktycznie okazał się wolny od Si, NH_4 i F, a zawierał C, H, Ag i AgNO_3 . Ten ostatni stwierdzono przez ogrzewanie do wrzenia z wodą i następnie strącenie HCl (Krause i Schmitz, Chem. Ber. 52 (1919) 2150. Przy ogrzaniu suchej substancji w rurce prażeniowej następował spontaniczny rozpad, częściowo z objawami płomienia. Poza tym produkt miał właściwości identyczne ze znanym związkiem $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Ag})_2 \cdot \text{AgNO}_3$. Po roztarciu szczypty stałego AgNO_3 z niewielką ilością $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$ w moździerzu wystąpiło żółte zabarwienie, przy czym to żółte zabarwienie utrzymywało się przez czas dłuższy.

Przykład VIII. Redukcja azotanu srebra do srebra przy tworzeniu etanu.

Do 1 g stałego $(\text{NH}_4)_2(\text{CH}_3\text{SiF}_5)$, wytworzonego jak w przykładzie III, dodano około 4,5 ml 37,5% roztworu NH_4F i 1 g AgNO_3 rozpuszczonego w 7 ml wody. Natychmiast wystąpiło zabarwienie żółte, które szybko przeszło poprzez pomarańczowe w ciemnoszare, a następnie znowu nieco zjaśniało, przy czym obserwowano lekkie podwyższenie temperatury i oddzieliło się srebro. Uchodzący gaz przeprowadzono nad stałym KOH i zbierano w biurecie do analizy gazu. Metodą chromatografii gazowej stwierdzono zawartość 93,7% etanu obok 6,3% metanu. Zabarwienie na żółto i szybką zmianę barwy na szarą obserwowano również w przypadku, gdy

ucierano w moździerzu stały AgNO_3 z suchym $(\text{NH}_4)_2(\text{CH}_3\text{SiF}_5)$.

Przykład IX. Redukowanie azotanu srebra do srebra przy tworzeniu butadienu.

39 g $(\text{NH}_4)_2(\text{CH}_2=\text{CHSiF}_5)$, wytworzono jak w przykładzie IV, rozpuszczono w 325 g 2% roztworu NH_4F . Do roztworu wkropiono, przy mieszaniu, 150 ml 17% roztworu AgNO_3 , przy czym wystąpiło ciemne zabarwienie, a po około 10 minutach wydzieliał się gaz przy silnym pienieniu i lekkim ogrzaniu. Mieszanina reagująca zabarwiła się na szaro. Oddzieliło się srebro. Wydzielający się gazowy butadien zbierano w pojemniku ochłodzonym do temperatury -78°C (około 4 ml) i następnie destylowano w kolumnie chłodniczej. Zebrano z 2 g substancji destylat (0,5 g), bromowano przez dodanie bromu w roztworze chloroformu. Po odparowaniu rozpuszczalników i nadmiaru bromu w kąpeli wodnej uzyskano pozostałość zestalającą się w większej części (1,8 g), którą przemycło benzyną i odcisnięto na misce glinianej.

Otrzymano produkt w postaci igieł o temperaturze topnienia 115,5–116°C. Temperatura topnienia po przekrystalizowaniu z alkoholu wynosiła 117°C. Identyczną temperaturę topnienia 1, 2, 3, 4-czterobromobutanu podaje Thiele, Ann. 308/1899. Znaleziono 84,6% Br, obliczono dla $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$ 85,53% Br. Przy zastosowaniu roztworu AgF w miejsce AgNO_3 zachodziła ta sama reakcja, charakteryzująca się zabarwieniem od fioletowego do niebieskiego i wytwarzaniem gazu przy oddzielaniu się srebra.

Przykład X. Redukowanie azotanu srebra.

Do wodnego roztworu winylopięćfluorokrzemianu sodowego dodano 45,5% roztworu fluorku amonowego. Wytrącił się gęsty biały osad. Przy dodaniu roztworu AgNO_3 obserwowano powstawanie typowego dla związków winylu zabarwienia niebieskoczarnego. Gdy stosowano roztwór fenylpięćfluorokrzemianu sodowego, występowało przy podobnym procesie zabarwienie żółte, które zawsze przechodzi w czarne.

Przykład XI. Redukowanie siarczianu miedzi do miedzi.

Do wodnego roztworu $(\text{NH}_4)_2(\text{CH}_3\text{SiF}_5)$ dodano roztworu siarczianu miedzi. Po krótkim czasie wystąpiła, przy wydzielaniu gazu, zmiana zabarwienia i wytrącił się brązowy osad. Przy stosowaniu roztworu wodnego $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$ po dodaniu siarczianu miedzi wytrącił się żółty osad zabarwiający się na odcień czerwono-brązowy. Roztwór $(\text{NH}_4)_2(\text{CH}_2=\text{CHSiF}_5)$ odbarwił się w temperaturze pokojowej. Przy ogrzewaniu oddzieliła się miedź, częściowo w postaci zwiędziała. Stwierdzono, że nadmiar jonów fluoru może w pewnych warunkach przeszkadzać reakcji.

Przykład XII. Redukowanie chlorku złota do złota.

Do wodnego roztworu chlorku złota, zawierającego 1 g AuCl_3 w 29,4 ml roztworu, wkrapla się wodny roztwór $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$. Reakcja prze-

biega w temperaturze pokojowej. Złoto osadza się jako ciemnobrązowy osad. Gdy reakcję przeprowadza się roztworem $(\text{NH}_4)_2(\text{CH}_3\text{—SiF}_5)$, dodatkowo wydziela się gaz. Nadmiar jonów fluoru może i tutaj — w pewnych warunkach — przeszkadzać 5
reakcji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób alkilowania, alkenowania i arylowania 10
lub redukowania soli metali ciężkich, **znamienny**

tym, że sole metali ciężkich poddaje się reakcji z trójpodstawionymi organopentafluorosilanami, takimi jak metylo-, fenylo- i winylopentafluorosilany.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w roztworze wodnym.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się organopentafluorosilikany w obecności ciekłego fluorku amonu.

