

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59290

Patent dodatkowy
do patentu 54408

Kl. 12 o, 26/03

Zgłoszono: 04. X. 1967 (P 122 867)

Pierwszeństwo: 20. X. 1966 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

MKP C 07 f

Opublikowano: 28. II. 1970

UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. dr Richard Müller, dr Sigrid Reichel,
dr Christian Dathe

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

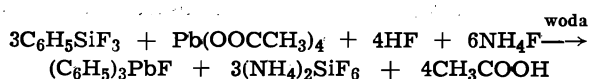
Sposób alkilowania, alkenowania, arylowania lub reduko- wania soli metali ciężkich

1

Przedmiotem patentu nr 54408 jest sposób al-
kilowania, alkenowania, arylowania lub reduko-
wania soli metali ciężkich i szlachetnych, ta-
kich jak: rtęć, srebro i złoto, polegający na tym,
że sole tych metali poddaje się redukcji z trój-
podstawionymi organopentafluorokrzmianami.
Reakcja ta zachodzi już w temperaturze pokojo-
wej, przy czym proces można prowadzić nie tylko
w środowisku wodnym, ale i stosując reagenty
stałe.

Stwierdzono, że organotrójfluorosilany i orga-
nopentafluorokrzmiany można także stosować do
wytwarzania związków organicznych ołowiu, uży-
wanych na przykład jako środek przeciwstu-
kowy. Sposób według wynalazku daje więc nie-
wątpliwą korzyść, gdyż umożliwia bezpośrednie
otrzymywanie organicznych związków ołowiu
tylko częściowo podstawionych rodnikiem orga-
nicznym, podczas gdy dotychczas dochodziło się
do nich przez perorganozwiązki.

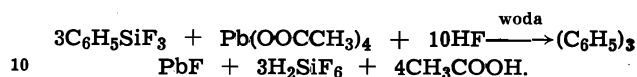
Przy reakcji wymiany soli ołowiu, korzystnie
rozpuszczalnego w wodzie czteroocianu ołowiu,
na przykład z fenylotrójfluorosilanem w wodnym
roztworze fluorku amonu i kwasu fluorowodoro-
wego, tworzy się z dobrą wydajnością fluorek
trójfenylołowiu:



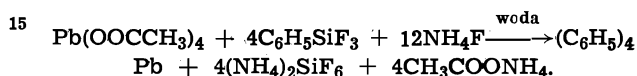
Jako produkt uboczny tworzy się w małej

2

ilości fluorek dwufenylołowiu. Reakcja ta prze-
biega również pod nieobecność fluorku amonu,
wprowadzie z nieco gorszą wydajnością, którą
można jednak zwiększyć przez dodatkowe ogrze-
wanie, przy czym prawdopodobnie powstaje
jako czynny związek pośredni nie wyosobniony
kwas $\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$.



W przypadku, gdy proces prowadzi się bez kwa-
su fluorowodorowego, otrzymuje się nawet cztero-
fenylołów:



Fenylotrójetoksysilan reaguje z kwasem fluoro-
wodorowym i czteroocianem ołowiu w rozcieńczo-
nym alkoholu częściowo do czterofenylołowiu, ale
głównie do fluorku trójfenylołowiu.

Metylo- i etylopentafluorokrzmiany amonu rea-
gują także pod nieobecność fluorku amonu w roz-
tworze wodnym z czteroocianem ołowiu do trój-
fluorku metylo- ewentualnie etylołowiu.

Zamiast wprowadzać do reakcji sól metalu cięż-
kiego bezpośrednio z organotrójfluorosilanem, moż-
na wprowadzić tę sól do środowiska zawierające-
go trójfunkcyjny organosilan i fluorek amono-
wy lub fluorek metalu alkalicznego, albo kwas

fluorowodorowy i wówczas w środowisku tym powstaje organotrójfluorosilan.

Sposób według wynalazku jest wyjaśniony w niżej podanych przykładach.

Przykład I. 44 g czteroocianu ołowiu miesza się z roztworem wodnym, zawierającym 8,5 g 45% fluorku amonu i 85 g 40% kwasu fluorowodorowego i przy chłodzeniu wodnym i mieszaniu wkrapla się 81 g fenylotrójfluorosilanu. W celu rozcieńczenia gęstej mieszaniny reakcyjnej dodaje się jeszcze 50 ml 2% roztworu fluorku amonu. Po 30 minutach dodaje się jeszcze dalsze 50 ml 2% roztworu fluorku amonu, następnie osad odsącza się i tak długo przemywa wodą, aż w wodzie płuczacej nie wykrywa się już sześćfluorokrzemianu amonu. Następnie przemywa się dwukrotnie alkoholem i suszy na płytce ceramicznej. Wydajność surowego fluorku trójfenylołowiu wynosi 43 g (94% wydajności teoretycznej). Przy ekstrahowaniu surowego produktu metanolem otrzymuje się 34 g (75% wydajności teoretycznej) fluorku trójfenylołowiu w postaci białych igieł podobnych do waty.

Analiza: $(C_6H_5)_3PbF$

wyliczono: C 47,26%, H 3,30%, Pb 45,29%,
F 4,15%

oznaczono: C 47,31%, H 3,38%, Pb 44,03%,
F 4,05%.

Pozostałość składa się z 9 g (20% wydajności teoretycznej) nieco zanieczyszczonego dwufluorku dwufenylołowiu. Z przesączu i popłuczyn wydzielą się jako dowód zaszłej reakcji 57 g heksafluorokrzmianu amonu.

Przykład II. 48 g czteroocianu ołowiu w 65 g 40% kwasu fluorowodorowego, ale bez dodatku NH_4F , poddaje się reakcji jak w przykładzie I z 99 g fenylotrójfluorosilanu. Otrzymuje się 34 g (75% wydajności teoretycznej) surowego fluorku trójfenylołowiu, którego wydajność może być zwiększona do 84% przez sześciogodzinne ogrzewanie w temperaturze 70°C.

Przykład III. Do zawiesiny 44 g czteroocianu ołowiu w 165 g 45% roztworu fluorku amonu dodaje się szybko 130 g fenylotrójfluorosilanu, przy czym temperatura wzrasta do 70°C. Po 2 godzinach wydzielony produkt odsącza się i poddaje obróbce jak w przykładzie I. Ekstrahując chloroformem zamiast metanolem otrzymuje się 39 g (74% wydajności teoretycznej) czterofenylołowiu o temperaturze topnienia 224°C (według danych literaturowych 226—228°C). Z przesączu można wytrącić alkoholem 90 g heksafluorokrzmianu amonu.

Przykład IV. Do 44 g czteroocianu ołowiu rozpuszczonego w 120 g 40% kwasu fluorowodorowego wkrapla się 96 g fenylotrójtęoksylanu rozpuszczonego w 100 ml alkoholu. Następuje silne ogrzanie się mieszaniny reakcyjnej tak, że trzeba stosować chłodzenie wodą. W 30 minut po zakończonej reakcji mieszaninę rozcieńcza się wodą, odsącza, osad przemywa wodą i alkoholem i suszy na płytce ceramicznej. Otrzymuje się 30 g surowego produktu, z którego ekstrahuje się benzenem 9 g czterofenylołowiu o temperaturze topnienia

225°C. Pozostałość stanowi fluorek trójfenylołowiu.

Przykład V. Do mieszaniny 44 g czteroocianu ołowiu, 60 g 40% kwasu fluorowodorowego i 100 g 45% roztworu chlorku amonu w naczyniu polietylenowym wkrapla się przy mieszaniu i chłodzeniu wodą 84 g fenylotrójchlorosilanu. Następuje silne ogrzanie się i ciemnobrunatna mieszanina reakcyjna bieleje. Osad odsącza się, przemywa i suszy na płytce ceramicznej. Otrzymuje się 35 g (76% wydajności teoretycznej) surowego fluorku trójfenylołowiu. W przesączu otrzymuje się żółte, oleiste krople, które rozpuszcza się w benzenie. Roztwór benzenowy suszy się za pomocą Na_2SO_4 i po oddestylowaniu benzenu otrzymuje 12 g (23% wydajności teoretycznej) czterofenylołowiu o temperaturze topnienia 220°C po przekrystalizowaniu z alkoholu.

Przykład VI. W kolbie trójszyjnej z termometrem, mieszadłem, chłodnicą zwrotną i wkraplaczem miesza się 87 g metylopentafluorokrzmianu amonu, 48 g czteroocianu ołowiu i dość szybko dodaje 212 g 45% roztworu fluorku amonu przy ciągłym mieszaniu. Temperatura może wzrosnąć przy tym najwyżej do 70°C. W zbyt wysokiej temperaturze następuje bowiem rozpad kompleksu. W końcu brunatna mieszanina bieleje.

Po dwóch godzinach dodaje się jeszcze 55 g 45% roztworu fluorku amonu i pozostawia na 48 godzin. Następnie w ciągu 16 godzin ogrzewa się w temperaturze 70°C. Po ostudzeniu odsącza się, przemywa wodą aż do zaniku reakcji na heksafluorokrzmian amonu i suszy się na płytce ceramicznej. Ciężar wysuszonego produktu wynosi 35 g. Jest to, jak wynika ze zbyt niskiej zawartości ołowiu, zanieczyszczony trójfluorek metylołowiu.

Analiza: CH_3PbF_3 ,

wyliczono: C 4,30%, H 1,08%, Pb 74,21%,

znaleziono: C 4,54%, H 1,18%, Pb 66,7%.

Przykład VII. 40 g winylotrójfluorosilanu wprowadza się do mieszaniny 42 g czteroocianu ołowiu w 220 g 30% roztworu fluorku amonu. Roztwór ogrzewa się przy tym do temperatury 35°C. Przy dodatkowym ogrzewaniu do temperatury powyżej 80°C w ciągu około 8 godzin ciemnobrunatna zawiesina jaśnieje i po normalnej przeróbce otrzymuje się 44 g jasnobrunatnego produktu surowego, który zawiera około 50% trójfluorku winylołowiu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób alkilowania, alkenowania, arylowania lub redukowania soli metali ciężkich przez reakcję organotrójfluorosilanów lub organopentafluorokrzmianów z solami metali ciężkich, według patentu nr 54408, **znamienny tym**, że jako sól metalu ciężkiego stosuje się czteroocian ołowiu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku wodnym.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że czteroocian ołowiu wprowadza się do środowiska zawierającego trójfunkcyjny organosilan i fluorek amonowy lub fluorek metalu alkalicz-

- nego, w którym powstaje organotrójfluorosilan.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że czteroctan ołowiu wprowadza się do śro-

dowiska, zawierającego trójfunkcjonalny organosilan i kwas fluorowodorowy, w którym powstaje organotrójfluorosilan.