



Patent dodatkowy
do patentu 55955

Zgłoszono: 05.IX.1964 (P 105 658)

Pierwszeństwo: 02.V.1964 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 20.IX.1968

Kl. 12 o, 26/03

MKP C 07 f 7/12

UKD

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

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

Sposób wytwarzania soli kwasów organofluorokrzemowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania soli kwasów organofluorokrzemowych w środowisku bezwodnym.

W opisie patentowym nr 55955 podany jest sposób wytwarzania soli kwasów organofluorokrzemowych przez reakcję organotrójfluorosilanów z fluorkami metali i fluorkiem amonu, korzystnie w środowisku wodnym.

Stwierdzono, że sole te można wytwarzać w środowisku bezwodnych rozpuszczalników organicznych. W tym celu tworzy się zawiesinę fluoru metalu w rozpuszczalniku i wprowadza się fluorosilan w postaci gazu podczas mieszania zawiesiny lub wkrapla się w postaci cieczy, lub w postaci roztworu w rozpuszczalniku organicznym, takim jak na przykład alkohol etylowy, aceton, acetonitryl, benzen i eter naftowy. Po zakończeniu reakcji utworzoną sól kompleksową odsącza się.

Wynalazek nie ogranicza się do stosowania organotrójfluorosilanów. Jeżeli stosuje się takie środki kompleksujące, które służyć mogą równocześnie jako środki fluorujące, organosilany o wzorze R-Si-X_3 , w którym R oznacza resztę organiczną, a X oznacza atom, który może być wymieniony na fluor lub X oznacza grupę atomów, które mogą być wymienione na atomy fluoru, wówczas fluorowanie i wytwarzanie soli kompleksowych zachodzi w jednym stadium.

Prowadzenie procesu w środowisku rozpuszczal-

2

nika organicznego umożliwia lepsze wykorzystanie reagentów w stosunku do znanego sposobu. W związku z tym uzyskuje się dużą wydajność. Przy tym zapobiega się procesowi hydrolizy wytwarzanych soli kompleksowych i tworzeniu się z powrotem fluorosilanu, przy prowadzeniu reakcji w środowisku wodnym. Jest to okoliczność mająca decydujące znaczenie dla szeregu organotrójfluorosilanów. Ponadto unika się strat powstających wskutek częściowego rozpuszczania się organofluorokrzemianu w wodzie. Odpada więc konieczność zagęszczania roztworu odczynników strącających dla uzyskania ilości produktu teoretycznie możliwej.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. 20 g drobno sproszkowanego fluorku amonu (NH_4F) wytrząsa się z 50 ml bezwodnego alkoholu etylowego, uprzednio ogrzanego do wrzenia z aktywowanymi wiórkami magnezowymi i oczyszczonego przez destylację. Wytrząsanie z alkoholem prowadzi się w warunkach całkowicie eliminujących obecność wilgoci. Następnie etanol oddziela się przez dekantację i NH_4F umieszcza się z 50 ml bezwodnego alkoholu etylowego w kolbie o pojemności 250 ml zaopatrzonej w mieszałkę, rurkę doprowadzającą i rurkę odprowadzającą. Straty fluorku amonu w wyniku dekantacji wynoszą 1,5 g. Następnie wprowadza się w ciągu 100 minut 27 g metylotrój-

fluorosilanu do starannie mieszanej zawiesiny, przy czym po pewnym czasie następuje nieznaczny wzrost temperatury. Przyrost wagi w kolbie po zakończeniu wprowadzania silanu wynosi 12 g, podczas gdy ilość skroplonego w chłodnicy fluorosilanu wynosi 11,5 g. Produkt reakcji odsącza się i trzykrotnie przemywa alkoholem. Analiza wysuszonej drobnokrystalicznej pozostałości po odsączeniu (20 g) wykazuje zawartość 25% N (wyliczoną dla NH_4F wynosi 37,81% dla $(\text{NH}_4)_2 = \frac{2}{3} \cdot [\text{CH}_3\text{SiF}_2]$ wynosi 16,1% N). Z zawartości azotu wynika, że wydajność procesu wynosi około 56%.

Przykład II. 25 g fluorku amonu uwalnia się od wilgoci w sposób opisany w przykładzie I przez 4-rotne przemycie każdorazowo 100 ml 99,8% czystego alkoholu etylowego, po czym wraz ze 100 ml etanolu umieszcza się w kolbie i do utworzonej zawiesiny wprowadza się w ciągu 2 godzin przy stałym chłodzeniu lodem 32,5 g metylotrójfluorosilanu, z czego 18,5 g wchodzi w reakcję, zaś pozostałe nie przereagowane 12,5 g kondensuje się w skraplaczu. Po zakończeniu reakcji otrzymuje się 27,5 g suchej krystalicznej substancji (31,6% N), z której 13 g rozpuszcza się w 50 ml wody i zadaje się 75 ml 45% wodnego roztworu fluorku potasu. Strącony trudno rozpuszczalny produkt $\text{K}_2(\text{CH}_3\text{SiF}_5)$ odsącza się i suszy. Analiza wyników: stwierdzono 44,2% F, wyliczono 43,92% F.

Przykład III. Wytwarza się zawiesinę z 20 g ogrzewanego w celu wysuszenia w strumieniu amoniaku fluorku amonu i 250 ml acetonu w kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszanio, rurkę doprowadzającą gaz i rurkę odprowadzającą oraz w chłodnicę zwrotną. Aceton został uprzednio całkowicie odwodniony za pomocą węglanu potasu i siarczanu wapnia. Następnie w ciągu 8 godzin przy stałym mieszaniu przepuszcza się nadmiar metylotrójfluorosilanu, przy czym niezabsorbowany CH_3SiF_3 zawraca się do obiegu. Stały produkt reakcji odsącza się, przemywa odwodnionym acetonem i suszy. Otrzymuje się 40 g produktu końcowego. Przyrost wagi o 20 g odpowiada przejściu fluorku amonu NH_4F w metylopięciofluorokrzmian amonu $(\text{NH}_4)_2(\text{CH}_3\text{SiF}_5)$ w 74%. Część produktu rozpuszcza się w wodzie i traktuje roztworem fluorku potasu. Wytrąca się metylopięciofluorokrzmian potasu. Analiza wyników: $\text{K}_2(\text{CH}_3\text{SiF}_5)$ znaleziono 44,0% F, wyliczono 43,92%.

Przykład IV. -Z 10 g drobno zmielonego, wysuszonego jak w przykładzie III, NH_4F tworzy się zawiesinę w 100 ml acetonitrylu uprzednio wysuszonego za pomocą P_2O_5 i w ciągu 16 godzin wprowadza się metylotrójfluorosilan. Utworzony stały produkt odsącza się, przemywa wysuszonym acetonitrylem i suszy. Otrzymuje się 21 g tego produktu, co odpowiada 82% przemiany. Przez zadanie roztworem fluorku potasu otrzymuje się $\text{K}_2(\text{CH}_3\text{SiF}_5)$. (Analiza — $\text{K}_2(\text{CH}_3\text{SiF}_5)$ — 43,8% F).

Przykład V. 10 g wysuszonego jak w przykładzie III NH_4F zawieszają się w 100 ml wysuszonego za pomocą P_2O_5 benzenu i w ciągu 8 godzin przepuszcza się CH_3SiF_3 . Otrzymuje się stały produkt (15 g, co odpowiada 37% przemiany

w przeliczeniu na NH_4F), który rozpuszcza się w wodzie i zadaje roztworem fluorku potasu, wytrącając $\text{K}_2(\text{CH}_3\text{SiF}_5)$. (Analiza: $\text{K}_2(\text{CH}_3\text{SiF}_5)$ — F — 44,4%).

Przykład VI. Proces prowadzi się jak w przykładzie V, z tym, że zawiesinę tworzy się w osuszonym za pomocą P_2O_5 eterze naftowym. Otrzymuje się 12 g stałego produktu (wydajność 15%, F. Analiza: $\text{K}_2(\text{CH}_3\text{SiF}_5)$ F = 43,3%).

Przykład VII. 10 g wypróżnionego w temperaturze 400—450°C fluorku potasu zawieszają się w sposób opisany w przykładzie III w 120 ml wysuszonego acetonu i przepuszcza 8 godzin CH_3SiF_3 . Utworzony stały produkt odsącza się, przemywa acetonem i suszy. Otrzymuje się 15 g produktu. Wydajność 58%. Produkt uwalnia się przez przemywanie wodą od resztek fluorku potasu. (Analiza: $\text{K}_2(\text{CH}_3\text{SiF}_5)$ F = 43,8%).

Przykład VIII. 20 g wysuszonego w temperaturze 400—450°C KF wytwarza się w sposób podany w przykładzie IV zawiesinę w 150 ml wysuszonego acetonitrylu. Przez zawiesinę tę w ciągu 8 godzin przepuszcza się CH_3SiF_3 . Otrzymuje się 30 g stałego produktu (wydajność 58%), z którym postępuje się jak w przykładzie VII. Analiza: $\text{K}_2(\text{CH}_3\text{SiF}_5)$ — F = 43,1%.

Przykład IX. 10 g wysuszonego w temperaturze 400—450°C KF zawieszają się w 150 ml benzenu wysuszonego w sposób podany w przykładzie V, po czym przepuszcza się 8 godzin CH_3SiF_3 . Otrzymany stały produkt (12 g) zawiera C — 1,91%. ($\text{K}_2(\text{CH}_3\text{SiF}_5)$ wyliczono C = 5,55%). Z ilości węgla zawartego w produkcie wyliczono, że zawartość $\text{K}_2(\text{CH}_3\text{SiF}_5)$ w otrzymanej mieszaninie wynosi 34,4%.

Przykład X. 5 g wysuszonego w temperaturze 400—450°C KF zawieszają się w sposób podany w przykładzie VI w 100 ml eteru naftowego. Przez zawiesinę tę przepuszcza się 16 godzin CH_3SiF_3 otrzymując 5,25 g (wydajność 6%) stałego produktu.

Przykład XI. 12 g przemysłowego wysuszonego acetonem NH_4F zawieszają się w sposób podany w przykładzie III w 100 ml acetonu. Do zawiesiny tej wkrapla się 26,5 g fenylotrójchlorosilanu i miesza się przez 3 godziny. Stały produkt odsącza się, przemywa acetonem i suszy. Otrzymuje się 38 g (wydajność 99%) stałej substancji. W roztworze wodnym wytrąca się trudno rozpuszczalny fenylpięciofluorokrzmian potasu $\text{K}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$ za pomocą roztworu fluorku potasu. Analiza: $\text{K}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$ obliczono zawartość F = 34,12%, a znaleziono F — 34,15%.

Przykład XII. 12 g przemysłowego wysuszonego acetonem NH_4F zawieszają się w sposób podany w przykładzie IV w 100 ml acetonitrylu. Do zawiesiny wkrapla się 26,5 g fenylotrójfluorosilanu i miesza się przez 4 godziny. Otrzymany w ilości 37 g stały produkt oddziela się (wydajność 95%), następnie w sposób podany w przykładzie IV przeprowadza się w $\text{K}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$. Analiza: $\text{K}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$ znaleziono F = 34,02%.

Przykład XIII. 6 g wysuszonego w sposób podany w przykładzie III NH_4F zawieszają się w 100 ml benzenu przygotowanego w sposób podany

w przykładzie V. Do zawiesziny wkrapla się 14 g fenylotrójfluorosilanu i 8 godzin miesza. Powstały stały produkt w ilości 9 g zawiera azotu 22,10%. (NH_4F zawiera 37,81% azotu, $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$ zawiera azotu 11,86%). Z ilości azotu wylicza się, że zawartość $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$ w mieszaninie wynosi 60,5%.

Przykład XIV. W sposób podany w przykładzie XIII prowadzi się reakcje w 100 ml wysuszonego, w sposób podany w przykładzie VI, eteru naftowego. Otrzymany stały produkt zawiera 21,0% azotu. Wyliczona zawartość $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$ wynosi 64,8%.

Przykład XV. 10 g wysuszonego w temperaturze 400–450°C KF zawieszają się w 100 ml wy-
przygotowanego, jak podano w przykładzie III, acetonu. Po dodaniu 15 g fenylotrójfluorosilanu mieszaninę reakcyjną miesza się przez 5 godzin. Otrzymuje się 24 g stałego produktu (wydajność 100% przeliczając na KF), który przemywa się i suszy. Analiza: $\text{K}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$ znaleziono F = 33,8%.

Przykład XVI. 10 g wysuszonego w temperaturze 400–450°C KF zawiera się w 100 ml wysuszonego w sposób podany w przykładzie IV acetonitrylu. Dodaje się fenylotrójfluorosilan i mieszaninę reakcyjną miesza się 5 godzin. Otrzymuje się 22 g (wydajność w 87% w przeliczeniu na KF) stałego produktu, z którym postępuje się w sposób podany w przykładzie XV. Analiza: $\text{K}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$ znaleziono F 33,4%.

Przykład XVII. 10 g wysuszonego w temperaturze 400–450°C KF zawieszają się w 100 ml benzenu, wysuszonego w sposób podany w przykładzie V. Mieszaninę reakcyjną po dodaniu 12,5 g fenylotrójfluorosilanu miesza się 5 godzin. Otrzymany stały produkt o wadze 11 g zawiera 5,33% węgla, $\text{K}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$ — zawiera węgla 25,89%. A więc otrzymany produkt zawiera 20,6% $\text{K}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$.

Przykład XVIII. 10 g wysuszonego w temperaturze 400–450°C KF zawieszają się w 110 ml eteru naftowego, wysuszonego w sposób podany w przykładzie VI. Po dodaniu 12,5 g fenylotrójfluorosilanu mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 5 godzin. Otrzymany stały produkt o wadze 11 g zawiera 5,93% węgla. $\text{K}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$ zawiera 25,89% węgla. Zawartość $\text{K}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$ w otrzymanym produkcie wynosi 22,9%.

Przykład XIX. Metylotrójfluorosilan przepuszcza się w nadmiarze przez oziębiony roztwór 4 g fluorku czteroetyloamoniowego w 8 g bezwodnego alkoholu etylowego. Przyrost wagi wynosi

około 3 g. Roztwór odwadnia się za pomocą chloru wapnia, a następnie pięciotlenku fosforu. Krystalizuje bezbarwny, higroskopijny związek, z którego wydziela się metylotrójfluorosilan przez dodanie kwasu azotowego lub jego soli. Analiza (44,6% C, 10,5% N, 29,5% F) sugeruje związek o wzorze $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4] \cdot [\text{CH}_3\text{SiF}_4]$. Wyliczono: 43,35% C, 9,30% N, 30,48% F.

Przykład XX. 5 g wysuszonego w temperaturze 450°C NaF zawieszają się w 100 ml wysuszonego acetonitrylu i podczas mieszania przepuszcza się przez 6 godzin CH_3SiF_3 . Utworzony stały produkt odsącza się, przemywa acetonitrylem i suszy (10,4 g). Analiza: $\text{Na}_2(\text{CH}_3\text{SoF}_5)$ zawartość C znaleziona 6,19%, wyliczona — 6,51%. Ze znalezionej ilości węgla wylicza się, że zawartość $\text{Na}_2(\text{CH}_3\text{SiF}_5)$ wynosi 95%.

Przykład XXI. 20 g wysuszonego w strumieniu amoniaku NH_4F zawieszają się w 150 ml acetonitrylu, wkrapla 22 g fenylotrójchlorosilanu i miesza mieszaninę reakcyjną w temperaturze pokojowej przez 10 godzin. Utworzony stały produkt odsącza się, przemywa acetonitrylem i acetonem oraz suszy. Jedną część otrzymanej substancji rozpuszcza się w wodzie, zadaje 40% wodnym roztworem KF, przy czym wytrąca się $\text{K}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$. Z 5 g produktu otrzymuje się 1,25 g $\text{K}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$. Z tej ilości wylicza się zawartość 6,14 g $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$ otrzymanej mieszaninie, co stanowi 25% ilości teoretycznej. Analiza: $\text{K}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_5)$ zawartość F wyliczona 34,12%, znaleziona — 34,36%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania soli kwasów organofluorokrzemowych przez reakcję organotrójfluorosilanów z solami kwasu fluorowodorowego według patentu nr 55955 **znamienny tym**, że organotrójfluorosilany wprowadza się w reakcję z solami kwasu fluorowodorowego w środowisku bezwodnym, w obecności rozpuszczalników organicznych, takich jak alkohol etylowy, aceton, acetonitryl, benzen i eter naftowy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako sole kwasu fluorowodorowego stosuje się fluorek sodu, fluorek potasu, fluorek amonu lub czwartorzędowy fluorek amoniowy.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że reakcję wytwarzania organofluorosilanów i ich soli kompleksowych prowadzi się w jednym stadium.