

## NOTIZEN

**Versuch  
zur Darstellung von Ammoniumalkylsilicofluoriden**  
[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiR<sub>x</sub>F<sub>6-x</sub>]

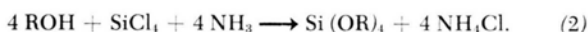
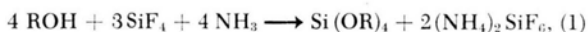
Von Herbert Jenkner

Zentrallaboratorium der Kali-Chemie AG. Hannover  
(Z. Naturforsch. 10 b, 721 [1955]; eingeg. am 13. Oktober 1955)

Während SiF<sub>4</sub> in Gegenwart von wasserfreiem Alkohol und Ammoniak neben Kieselsäureester Ammoniumsilicofluorid liefert, entstehen bei der Umsetzung von Organofluorsilanen neben dem Organokieselsäureester keine Ammoniumalkylsilicofluoride, sondern ausschließlich Ammonfluorid.

Die Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Alkoholen zu Kieselsäureestern und Chlorwasserstoff ist seit mehr als 100 Jahren bekannt; sie wird heute zur technischen Herstellung der Kieselsäureester im großen Maßstab durchgeführt.

Versucht man, Siliciumtetrafluorid beispielsweise mit Äthylalkohol umzusetzen, so findet im Gegensatz zum Siliciumchlorid keine Umsetzung zum Kieselsäureester statt; es bildet sich kein Fluorwasserstoff, sondern man erhält den schon von K n o p<sup>1</sup> beschriebenen Kieselfluoralkohol, eine stark sauer reagierende Flüssigkeit. Leitet man in diese Flüssigkeit wasserfreies Ammoniak ein, so fällt Ammoniumsilicofluorid aus, und der dem Alkohol entsprechende Kieselsäureester wird gebildet<sup>1, 2</sup>. Das unterschiedliche Verhalten von Siliciumtetrachlorid gegen Siliciumtetrafluorid wird durch Gegenüberstellung der Gln. (1) und (2) ausgedrückt:



Man erkennt, daß beim Arbeiten mit Siliciumtetrafluorid nur 33% des eingesetzten Säurefluorids in den entsprechenden Ester überführt werden<sup>3</sup>, während mit Siliciumtetrachlorid ein 100-proz. Umsatz zum Ester erreicht werden kann.

Wird nun an Stelle des Siliciumtetrafluorids ein Organofluorsilan, z. B. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub>, gemäß Gl. (1) eingesetzt, so wäre zu erwarten, daß als Reaktionsprodukt neben dem Alkylkieselsäureester auch ein Ammoniumäthylsilicofluorid, hier z. B. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub> erhalten werden sollte. Diese Vermutung bestätigt sich indessen nicht; bei der Umsetzung von Diäthylfluorsilan mit wasserfreiem Ammoniak und wasserfreiem Alkohol entsteht vielmehr ausschließlich Diäthyläthoxydsilan neben Ammo-

<sup>1</sup> W. K n o p, J. prakt. Chem. 74, 41; J. B. 1858, 146.

<sup>2</sup> Eine Methode, um aus Silicofluoriden, z. B. Natrium-silicofluorid, Kieselsäureester herzustellen, beschreiben die beiden deutschen Patente 892 438 und 902 382 der Kali-Chemie AG.

<sup>3</sup> Eine Möglichkeit, zur vollständigen Überführung von SiF<sub>4</sub> in Kieselsäureester ist in der deutschen Patentanmeldung K 19 062 der Kali-Chemie AG. beschrieben. Dabei wird aus dem entstandenen Ammoniumsilicofluorid SiF<sub>4</sub> freigemacht und erneut zur Reaktion eingesetzt.

niumpf. Die intermediäre Bildung von Ammoniumäthylsilicofluorid konnte in keiner Phase der Reaktion beobachtet werden, auch nicht, wenn bei tieferen Temperaturen oder in größerer Verdünnung gearbeitet wurde. Da indessen bei dieser Reaktion kein Organofluorsilan infolge Komplexbildung verlorengeht, eröffnet dieses Verfahren eine vorzügliche Herstellungsweise für Organalkoxydsilane aus Organofluorsilanen<sup>4</sup>. Die Reaktion kann beispielsweise wie folgt formuliert werden<sup>5</sup>:



Die Herstellung der Organokieselsäureester aus Organofluorsilanen kann nun so erfolgen, daß in das Gemisch von Organofluorsilanen und Alkohol bzw. Phenol wasserfreies Ammoniak eingeleitet wird, worauf nach erfolgter Umsetzung das ausgefallene Ammoniumfluorid vom Organokieselsäureester abgetrennt werden kann. Es ist zweckmäßig, die Reaktion in einem Überschuß von Alkohol bzw. Phenol durchzuführen; mitunter ist es jedoch vorteilhaft, nur die berechnete Menge Alkohol bzw. Phenol einzusetzen und die Reaktion in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels ablaufen zu lassen. Bei verhältnismäßig tiefsiedenden Organokieselsäureestern kann auch so verfahren werden, daß das Organofluorsilan mit Ammoniak und Alkohol im Gasraum bei erhöhter Temperatur (80–150°) zur Reaktion gebracht wird, wobei die Reaktionstemperatur zweckmäßigerweise so hoch zu wählen ist, daß der entstandene Organokieselsäureester abdestilliert und das mitestandene NH<sub>4</sub>F sich am Boden des Reaktionsgefäßes ansammelt.

<sup>4</sup> Zum Patent angemeldet.

<sup>5</sup> Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß Alkylchlorosilane mit Alkohol ohne Ammoniak Alkylkieselsäureester geben (NH<sub>3</sub>-Zugabe ist aber ratsam, um die Reaktion von entstandenem Alkylkieselsäureester mit der ebenfalls entstandenen Chlorwasserstoffsäure zu Alkylhalogenid- und Polysiloxanen zu vermeiden), während Alkylfluorsilane z. B. mit Äthanol ohne gleichzeitige Anwendung eines HF-Akzeptors (wie z. B. NH<sub>3</sub>) nicht reagieren. Auch hierin ist ein erneuter Beweis der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit von Siliciumfluoriden gegenüber Siliciumchloriden zu sehen.

**Zur Umsetzung von Cyclopentadien mit Äthylenoxyd**

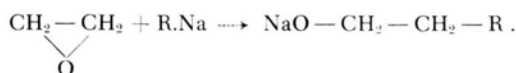
(Z. Naturforsch. 10 b, 721–722 [1955]; eingeg. am 17. Oktober 1955)

Von Friedrich Boberg  
und Georg Richard Schultze  
Institut für Erdölforschung Hannover

Nach Traube und Lehmann<sup>1</sup> reagieren Äthylenoxyd und Natriumacetessigester (R=CH<sub>3</sub>·CO·CH·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) unter Aufspaltung des Äthylenoxydringes:

Fußnote 1 s. Seite 723

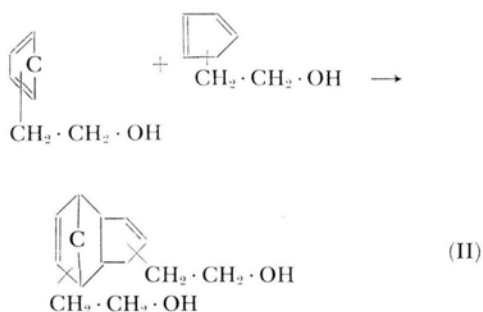
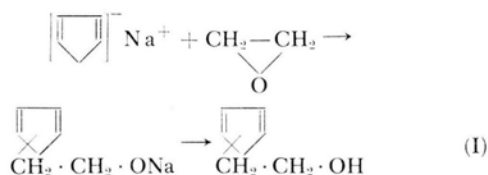




Der Epoxydring läßt sich auch mit anderen organischen Alkaliverbindungen öffnen: Es sind die Umsetzungen von Äthylenoxyd mit Natriummalonester<sup>2</sup> [R=CH(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], mit Natriumacetylid<sup>3</sup> (R=CH≡C) und mit der Dinatrium-Verbindung des Stilbens<sup>4</sup> beschrieben worden.

Wir untersuchten die Umsetzung von Cyclopentadien-natrium mit Äthylenoxyd. Nach Schulte<sup>3</sup> und Reiss reagieren Äthylenoxyd und Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak in guter Ausbeute. In Analogie dazu versuchten wir, zunächst Äthylenoxyd mit der in flüssigem Ammoniak leicht erhältlichen Natriumverbindung des Cyclopentadiens<sup>5</sup> umzusetzen, ohne jedoch das erhoffte Kondensationsprodukt zu erhalten.

Dagegen gelingt die Umsetzung im erwarteten Sinne, wenn auch nur in schlechter Ausbeute, wenn man Cyclopentadien-natrium in Suspension mit Äthylenoxyd bei der Siedetemperatur des Diäthyläthers umsetzt oder wenn man Cyclopentadien und Äthylenoxyd in alkoholischer Lösung in Gegenwart der äquivalenten Menge Natriumalkoholat aufeinander einwirken läßt.



<sup>1</sup> W. Traube u. E. Lehmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1977 [1901]; s. dazu auch G. D. Zuidema, E. van Tamelen u. G. Van Zyl, Org. Syntheses **31**, 1 [1951]; R. M. Adams u. C. A. Vander West, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4368 [1950].

<sup>2</sup> H. Leuchs u. O. Spletstösser, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 301 [1907]; s. auch R. Rothstein, Bull. Soc. chim. France **2**, 1936 [1935]; R. Rothstein u. J. Ticini, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **234**, 1293, 1694 [1952]; R. Rothstein, K. Binovic u. O. Stoven, Bull. Soc. chim. France **20**, 401 [1953].

<sup>3</sup> K. E. Schulte u. K. Ph. Reiss, Chem. Ber. **86**, 777 [1953]; L. Crombie, Chem. and Ind. **1954**, 1109.

<sup>4</sup> A. G. Brook, H. L. Cohen u. G. F. Wright, J. org. Chemistry **18**, 447 [1953].

Der zunächst gebildete Alkohol I ist nicht stabil. In einer Diels-Alder-Synthese reagieren 2 Moleküle I zur Verbindung II. Auf einen derartigen Reaktionsablauf weist die Tatsache hin, daß die niedrig siedenden Fraktionen des Umsetzungsproduktes nach mehrtägigem Stehen bei einer erneuten Destillation wieder höher siedendes Destillat liefern; auch der hohe Siedepunkt der analysenrein isolierten Verbindung (Sdp.<sub>2</sub> 156–162°) steht mit der Formel II in Einklang.

Da die negative Ladung im Cyclopentadien-natrium keinem bestimmten C-Atom zugeordnet werden kann<sup>6</sup>, ist auch die Stellung der beiden Oxyäthyl-Gruppen der Verbindung II noch nicht festgelegt.

### Beschreibung der Versuche

#### Cyclopentadien-natrium und Äthylenoxyd in Äther

19,8 g Cyclopentadien werden unter Feuchtigkeits-Ausschluß zu einer Lösung von 6,9 g Natrium in 150 ccm flüssigem Ammoniak gegeben; dabei wird gut gerührt, bis sich die blaue Lösung entfärbt. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks gibt man zur staubtrockenen Natriumverbindung 200 ccm Grignardäther und leitet in die Suspension unter gutem Rühren 45 g Äthylenoxyd ein, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmt. Anschließend wird 1/2 Stde. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt und dann mit Eiswasser zersetzt. Bei der Destillation der getrockneten ätherischen Phase werden 4,3 g des Alkohols II erhalten, Sdp.<sub>3</sub> 135–160°, Ausbeute 12,5% der Theorie.

#### Cyclopentadien und Äthylenoxyd in Äthanol mit Natriumäthylat

Zu einer Lösung von 23 g Natrium in 500 ccm abs. Äthanol werden unter Eiskühlung 70 g frisch dest. Cyclopentadien gegeben. Man leitet dann unter Rühren 50 g Äthylenoxyd ein und läßt das tief gefärbte Reaktionsgemisch über Nacht bei 0° stehen. Dann wird mit 1500 ccm Eiswasser durchgeschüttelt und ausgeäthert. Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wird fraktioniert, wobei nach dem Abdestillieren des Äthers folgende Fraktionen erhalten werden:

1. Sdp. <sub>14</sub> 54–87° (17,9 g),
2. Sdp. <sub>2</sub> 156–162°, n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5292 (6 g = 5,4% d. Th.).
C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (220,30) Ber. C 76,32 H 9,15.
Gef. C 76,25 H 9,21.

Nach 5-tägigem Stehen werden bei einer erneuten Destillation von Fraktion 1 wieder 3 g vom Sdp.<sub>2</sub> 140–160° erhalten; dieses Destillat hat das gleiche UR-Spektrum wie die Analysensubstanz.

<sup>5</sup> K. Ziegler u. K. Hafner, D.P. Anm. Z. 2636 (120) vom 5. 8. 1952.

<sup>6</sup> W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, S. 527, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1949.