

## Fluorierte Elementorganika

### XX \*. Synthese von Fluormethyltrimethylsilanen \*\*

**Volker Broicher und Detlef Geffken \***

*Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Hamburg, Bundesstrasse 45, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 18. August 1989)

#### Abstract

The synthesis of the fluoromethyltrimethylsilanes **4** [(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>SiCF<sub>2</sub>X, **4a**: X = Cl; **4b**: X = Br; **4c**: X = H; (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>SiCFXY, **4d**: X = Cl; Y = H; **4e**: X, Y = H] is described. The reaction of the tris-(diethylamino)-phosphane (**1**)/trimethylsilyl-halogenide **3** system with the difluorodihalogenomethanes **2** gives the hitherto unknown **4a,b**. The reduction of **4a,b** and dichlorofluoromethyltrimethylsilane (**13**) [(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>SiCFCl<sub>2</sub>] with tris-(n-butyl)-stannane (**14**) produces **4c–e** in fair yields.

#### Zusammenfassung

Die Difluorhalomethyltrimethylsilane **4** [(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>SiCF<sub>2</sub>X; **4a**: X = Cl; **4b**: X = Br] entstehen im Dreikomponentensystem Tris(diethylamino)-phosphan [**1**, P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]/reaktives Elementhalogenid/Polyfluoralkylhalogenid. Sie lassen sich in der Folge mit Tris-(n-butyl)-stannan (**14**) zu Difluormethyltrimethylsilan (**4c**) reduzieren. Chlorfluormethyltrimethylsilan (**4d**) und Fluormethyltrimethylsilan (**4e**) sind auf einfache Weise und in guten Ausbeuten durch schrittweise Dehalogenierung von Dichlorfluormethyltrimethylsilan (**13**) mit **14** zugänglich.

#### Einleitung

Mit der erfolgreichen Synthese von Trifluormethyltrimethylsilan (TmsCF<sub>3</sub>) [1] und Chlor-(dichlorfluormethyl)-silanen [(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SiCl<sub>3-n</sub>(CFCl<sub>2</sub>); n = 1,2,3] [2] wurde von Ruppert u. Mitarb. gezeigt, dass Silane mit α-ständigem Fluoratom in der Seitenkette entgegen früheren Literaturbefunden [3] unter geeigneten Be-

\* XIX. Mitteilung siehe Ref. 2.

\*\* Zur Erinnerung an Priv. Doz. Dr Ingo Ruppert (verstorben 9. September 1987).

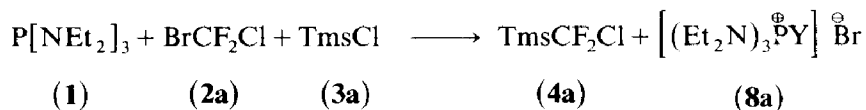
dingungen beständig sind und nicht in Fluorsilan und Carbenfolgeprodukte zerfallen.

Nachdem Josten und Ruppert [2] in orientierenden Untersuchungen bereits mittels NMR-Spektroskopie die Existenz von Chlordifluormethyltrimethylsilan (**4a**, TmsCF<sub>2</sub>Cl) und Bromdifluormethyltrimethylsilan (**4b**, TmsCF<sub>2</sub>Br) in dem Dreikomponentensystem Aminophosphan/ Difluordihalogenmethan/ Trimethylsilylhalogenid nachweisen konnten, gelang uns nunmehr die Isolierung von **4a,b**.

Darüber hinaus liessen sich durch Dehalogenierung mit Tris-(<sup>n</sup>butyl)-stannan (**14**, <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>SnH) aus **4a** bzw. **4b** und Dichlorfluormethyltrimethylsilan (**13**, TmsCFCl<sub>2</sub>) Difluormethyl- (**4c**, TmsCF<sub>2</sub>H) [4], Chlorfluormethyl- (**4d**, TmsCFClH) und Fluormethyltrimethylsilan (**4e**, TmsCFH<sub>2</sub>) [5] erschliessen.

## Ergebnisse und Reaktionsbeschreibung

Die Synthese von **4a** erfolgte gemäss Ruppert mit der Reagenzkombination Tris-(diethylamino)-phosphan [**1**, P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]/ Bromchlordifluormethan (**2a**, CF<sub>2</sub>Cl-Br)/ Chlortrimethylsilan (**3a**, TmsCl), wobei Tris-(diethylamino)-chlorphosphoniumbromid (**8a**) als Koppelprodukt anfällt (Schema 1).



Schema 1. Darstellung von **4a** im Dreikomponentensystem.

Das Silan **4b** resultiert analog aus der betreffenden Umsetzung von **1** mit Dibromdifluormethan (**2b**, CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>) und Bromtrimethylsilan (**3b**, TmsBr).

Im Gegensatz zur glatten und eindeutigen Bildung von TmsCF<sub>3</sub> [1] und TmsCFCl<sub>2</sub> [2] werden die Umsetzungen mit den Difluordihalomethanen **2** von Ausbeute mindernden Nebenreaktionen begleitet, die offensichtlich mit der intermediären Bildung von Difluorcarben (**7**, CF<sub>2</sub>) [6\*] durch Zerfall eines zunächst gebildeten CF<sub>2</sub>X-Anions (X = Cl, Br) in Zusammenhang stehen.

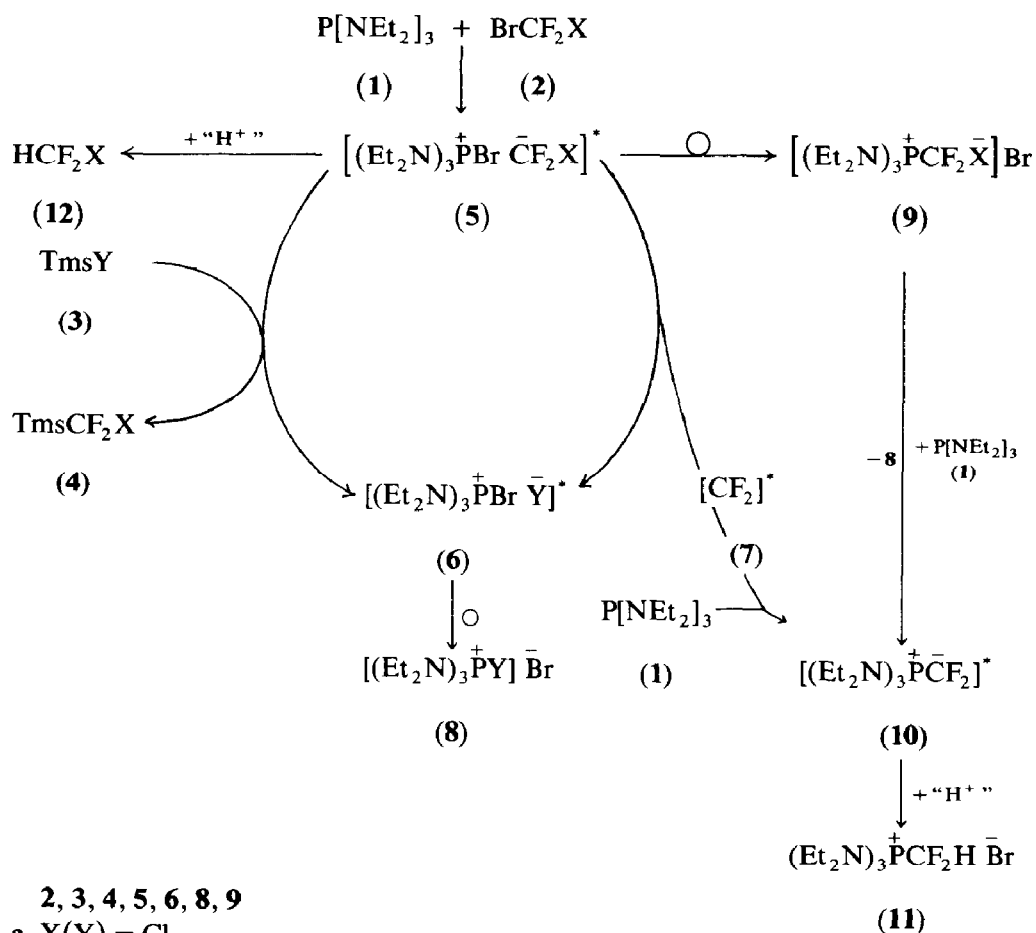
Deshalb ist anzunehmen, dass ein Carbenmechanismus mit dem schon früher bei den Reaktionen mit CF<sub>3</sub>Br [1], CFC<sub>3</sub> [2] und CCl<sub>4</sub> [7], formulierten, ionischen Mechanismus konkurriert.

Diese Annahme wird ausser der erwähnten Difluorcarben-Abfangreaktion durch das im Reaktionsansatz befindliche Tris-(diethylamino)-difluormethylphosphoniumbromid (**11**, [(Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PCF<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>) [8\*] erhärtet, dessen Bildungstendenz mit steigender Acidität des Lösungsmittels zunimmt.

Vergleichbare Ergebnisse erhielt Burton aus Untersuchungen des Zweikomponentensystems **2b** und R<sub>3</sub>P (R = Phenyl, NMe<sub>2</sub>) [9]. In Abhängigkeit von der Acidität des Lösungsmittels wurden Phosphoniumsalze des Typs [R<sub>3</sub>PCF<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> gefunden, deren Entstehung mit der Abfangreaktion eines intermediär aus CF<sub>2</sub> (**7**) und R<sub>3</sub>P gebildeten Difluormethylphosphorans [R<sub>3</sub>P=CF<sub>2</sub>] durch Lösungsmittelprotonen sowie durch weitere Dehalogenierung des Salzes [R<sub>3</sub>PCF<sub>2</sub>X<sup>+</sup>Y<sup>-</sup>] plausibel gedeutet wurde.

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Ein übersichtliches Bild des komplexen Reaktionsgeschehens vermittelt das Schema 2:



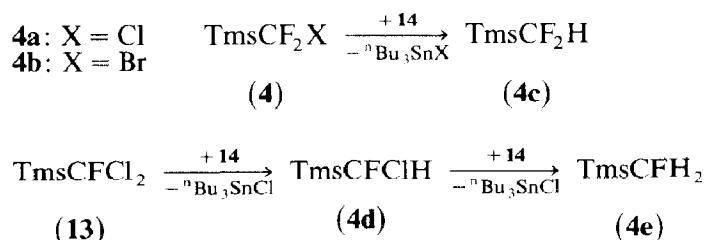
Schema 2. Postulierter Reaktionsverlauf.

Reaktionseinleitend spaltet das basische Phosphan **1** nach einem rein ionischen Mechanismus das leichter polarisierbare Halogenatom des Difluormethans **2** unter Bildung der Phosphoniumsalzzwischenstufe **5** heterolytisch ab [10\*].

**5** reagiert in der Folge entweder mit den Silanen **3** unter Substitution eines Halogenatoms zu den Produktsilanen **4** und dem Salz **6** oder lagert in das stabilere Phosphoniumsalz **9** [11] um. Der Zerfall von **5** in **6** und **7** eröffnet durch Kombination von **7** mit **1** zum Phosphoniumylid **10**, welches alternativ aus **9** hervorgehen kann [7,9], einen Zugang zum nachweisbaren Tris-(diethylamino)-difluormethylphosphoniumbromid (**11**).

Es ist schon länger bekannt, dass die Kohlenstoff-Halogen-Bindungen in organischen Derivaten durch Organo-zinn-hydride nach einem radikalischen Kettenmechanismus in eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung überführt werden [12].

Analog sind die Silane **4c**, **4d** und **4e** durch Reduktion mit **14** aus den entsprechenden Halogensilanen **4** bzw. **13** in 80%iger Ausbeute zugänglich (Schema 3).



Schema 3. Dehalogenierung mit  $^n\text{Bu}_3\text{SnH}$  (**14**).

Im Gegensatz zu **4a** und **4d** reagieren **4b** und **13** schon bei Raumtemperatur innerhalb 4 h mit **14** quantitativ zu **4c** bzw. **4d** ab, während die Reaktionslösungen von **4a** und **4d** ca. 5–6 h bei 50 °C belassen werden müssen.

**4e** bildet sich in Gegenwart der doppelten Menge Zinnhydrid (**14**) auch direkt aus **13**.

Die gute Löslichkeit von **4** und **13** in **14** lässt eine lösungsmittelfreie Reaktionsführung zu. Nach vollständiger Umsetzung können die Silane **4c–e** durch Kondensation im Vakuum in eine auf –78 °C gekühlte Vorlage analysenrein erhalten werden.

## Experimenteller Teil

### *Ausgangsmaterialien und Allgemeine Anmerkungen*

Die Trimethylsilylhalogenide **3** sind im Handel erhältlich. **1** [ $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ ] [**13**] und **14** [ $^n\text{Bu}_3\text{SnH}$ ] [**14**] wurden in Anlehnung an bekannte Darstellungsverfahren hergestellt. Die Perhalogenmethane **2** stellte die HOECHST AG (Frankfurt/M.) freundlicherweise zur Verfügung.

Zur Darstellung von **4a,b** musste unter Feuchtigkeitsausschluss und Inertgasatmosphäre (Argon) gearbeitet werden. Die Kühlung auf –78 °C erfolgte mittels Aceton/ $\text{CO}_2$ -Bad, auf –196 °C mittels flüssigem Stickstoff. Für die  $^1\text{H}$ - (90 MHz, TMS ext.), die  $^{19}\text{F}$ - (84.7 MHz,  $\text{CFCl}_3$  ext.), die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - (20 MHz, TMS ext.) und die  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (15.801 MHz, TMS ext.) gelten einheitlich positive Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung gegenüber dem Standard und vice versa; die Angabe von Signalmultiplizitäten und Kopplungskonstanten entspricht der üblichen Notation.

### *Chlordifluormethyltrimethylsilan (4a)*

In einem 500 ml Dreihalsrundkolben mit kühlbarem Tropftrichter ohne Druckausgleich werden unter Argongegenstrom 200 mmol (49.4 g) **1** in 200 ml Butyronitril vorgelegt und auf –78 °C gekühlt. In den auf –20 °C gekühlten Tropftrichter gibt man 200 mmol (22 g) **3a** und 200 mmol (33 g) **2a**. Nachdem das Gemisch aus **2a** und **3a** vollständig zugetropft ist, lässt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die Reaktionslösung verfärbt sich dabei von gelb nach dunkelbraun. Die durch Kondensation im Ölpumpenvakuum in der auf –196 °C gekühlten Falle erhaltene Rohlösung wird anschliessend unter Verwendung einer 80 cm Drehbandkolonne fraktionierend destilliert.

Tabelle 1

NMR-Daten der Verbindungen **4a–e** (in ppm)

	$\delta(^{19}\text{F})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	$\delta(^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\})$
<b>4a</b>	– 63 (s) $^2J(\text{F–H}) = 47.0 \text{ Hz}$	0.2 (s) 5.7 (t) $^2J(\text{F–H}) = 47.0 \text{ Hz}$	– 4.8 (s) 135.2 (T) $^1J(\text{F–C}) = 327.0 \text{ Hz}$ [CDCl <sub>3</sub> ]	10.3 (t) $^2J(\text{Si–F}) = 32.0 \text{ Hz}$ [CDCl <sub>3</sub> ]
<b>4b</b>	– 58 (s)	0.2 (s) 6.1 (d) $^2J(\text{F–H}) = 47.0 \text{ Hz}$	– 4.6 (s) 132.5 (T) $^1J(\text{F–C}) = 338.5 \text{ Hz}$ [C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ]	12.3 (t) $^2J(\text{Si–F}) = 29.3 \text{ Hz}$ [CDCl <sub>3</sub> ]
<b>4c</b>	– 140 (d) $^2J(\text{F–H}) = 47.0 \text{ Hz}$	0.1 (s) 5.7 (t) $^2J(\text{F–H}) = 47.0 \text{ Hz}$	– 5.7 (s) 122.1 (T) $^1J(\text{F–C}) = 254.0 \text{ Hz}$ [CDCl <sub>3</sub> ]	– 0.01 (t) $^2J(\text{Si–F}) = 28.9 \text{ Hz}$ [C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ]
<b>4d</b>	– 170 (d) $^2J(\text{F–H}) = 47.0 \text{ Hz}$	0.2 (s) 6.1 (d) $^2J(\text{F–H}) = 47.0 \text{ Hz}$	– 4.6 (s) 102.0 (D) $^1J(\text{F–C}) = 254.0 \text{ Hz}$ [CDCl <sub>3</sub> ]	5.2 (d) $^2J(\text{Si–F}) = 27.0 \text{ Hz}$ [C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ]
<b>4e</b>	– 276.6 (t) $^2J(\text{F–H}) = 47.0 \text{ Hz}$	0.15 (s) 4.4 (d) $^2J(\text{F–H}) = 47.0 \text{ Hz}$		– 1.8 (d) $^2J(\text{Si–F}) = 27.0 \text{ Hz}$ [C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ]

Ausbeute: 6 g (20% d. Th.); Sdp.: 85–87 °C; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ClF<sub>2</sub>Si (158.65) (NMR-Daten siehe Tab. 1).

#### Bromdifluormethyltrimethylsilan (**4b**)

In einem 500 ml Reaktionsgefäß mit Kühlmantelung, Innenthermometer und kühlbarem Tropftrichter ohne Druckausgleich werden unter Argongegenstrom 200 mmol (49.4 g) **1** in 200 ml Benzonitril vorgelegt. Im Tropftrichter befinden sich 200 mmol (30.6 g) **3b** und 200 mmol (42 g) **2b**. Nachdem Tropftrichter und Reaktionsgefäß auf – 20 °C abgekühlt worden sind, lässt man langsam unter Rühren so zutropfen, dass die Innentemperatur – 15 °C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird das dunkelbraune Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und im Ölpumpenvakuum in eine – 196 °C kalte Vorlage kondensiert. Die erhaltene Lösung unterwirft man anschliessend einer fraktionierenden Destillation unter Verwendung einer 30 cm Füllkörperkolonne. Sobald die Hauptmenge des Edukts **3b** (Sdp.: 79 °C) als Vorlauf aufgefangen worden ist, destilliert man ohne Fraktionierkolonne weiter.

Ausbeute: 4 g (10% d. Th.); Sdp: 105–106 °C; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>BrF<sub>2</sub>Si (203.1) (NMR-Daten siehe Tab. 1).

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von **4c**, **4d** und **4e**

In einem Rundkolben mischt man ohne Lösungsmittel äquimolare Mengen der beiden Reaktionspartner (Silan und **14**). Bei den Silanen **4b** und **13** startet die Reaktion augenblicklich, erkennbar an der Erwärmung und leichten Trübung der Lösung. Die jeweiligen Reaktionsgemische von **4a** und **4d** mit **14** müssen ca. 5–6 h bei 50 °C belassen werden. Das Fortschreiten der Reaktion kann <sup>1</sup>H- oder <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Nach Beendigung der Reaktion kondensiert

man die Produkte im Vakuum in eine auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlte Vorlage und destilliert gegebenenfalls.

(a) *Difluormethyltrimethylsilan (4c)*. Ausb.: 81% d. Th.; Sdp.:  $51-53^{\circ}\text{C}$  (Lit. [4]: keine Angabe);  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{F}_2\text{Si}$  (124.205);

(b) *Chlorfluormethyltrimethylsilan (4d)*. Ausb.: 75–80% d. Th.; Sdp.:  $100^{\circ}\text{C}$ ; Gef.: C, 34.83; H, 7.20.  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ClFSi}$  (140.66) ber.: C, 34.16, H, 7.17%.

(c) *Fluormethyltrimethylsilan (4e)*. Ausb.: 80% d. Th.; Sdp.:  $60^{\circ}\text{C}$  (Lit. [5]:  $60-61^{\circ}\text{C}$ ); Gef.: C, 45.54; H, 10.39.  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{FSi}$  (106.22) ber.: C, 45.23; H, 10.44%. (NMR-Daten siehe Tab. 1).

## Literatur und Anmerkungen

- 1 I. Ruppert, K. Schlich, W. Volbach, *Tetrahedron Lett.*, (1984) 2195.
- 2 R. Josten, I. Ruppert, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 313.
- 3 R. Eujen, H. Bürger, *Spectrochim. Acta*, 35A (1979) 1135.
- 4 K.S. Liu, R.L. Lagow, *J. Organomet. Chem.*, 145 (1978) 167.
- 5 J. Vzelák, V. Chvalovsky, M.G. Voronkov, V.B. Pukhnarevich, V.A. Pestunovich, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 41 (1976) 386.
- 6 **7** konnte durch Abfangreaktion mit Tetramethylethylen als 1,1-Difluor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan nachgewiesen werden.
- 7 Übersicht: R. Appel, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 863.
- 8 Eine korrekte Elementaranalyse von **11** liegt vor.
- 9 D.J. Burton, *J. Fluor. Chem.*, 23 (1983) 339.
- 10 Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Detektion von **12** ist ein eindeutiger Hinweis auf die intermediäre Existenz eines Methanid-Anions.
- 11 Eine korrekte Elementaranalyse von **9b** liegt vor.
- 12 (a) D.J. Carlson, K.U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1055, 7047; (b) H.G. Kuivila, *Synthesis*, (1970) 499.
- 13 C. Stuebe, H.P. Lankelma, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1956) 976.
- 14 H.G. Kuivila, O.F. Beumel Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5861.