

## CFCl<sub>2</sub>-substituierte Silane aus Chlorsilanen

### XIX \*. Fluorierte Elementorganica \*\*

Rudolf Josten und Ingo Ruppert\*

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 14. Januar 1987)

#### Abstract

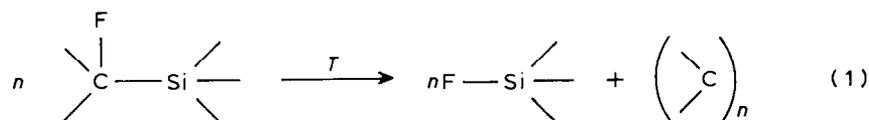
Treatment of our reagent system (Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>P/CFCl<sub>3</sub> with chloromethylsilanes (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SiCl<sub>4-n</sub> (n = 1,2,3) yields the CFCl<sub>2</sub>-substituted silanes (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SiCl<sub>3-n</sub>(CFCl<sub>2</sub>). The missing Cl<sub>3</sub>Si(CFCl<sub>2</sub>) (n = 0) can only be prepared by condensation of HSiCl<sub>3</sub> with CFCl<sub>3</sub> supported by Et<sub>3</sub>N.

#### Zusammenfassung

Die Chlormethylsilane (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SiCl<sub>4-n</sub> (n = 1,2,3) lassen sich mit unserer Reagenzkombination (Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>P/CFCl<sub>3</sub> in die CFCl<sub>2</sub>-substituierten Silane (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SiCl<sub>3-n</sub>(CFCl<sub>2</sub>) überführen. Das in der Reihe fehlende Cl<sub>3</sub>Si(CFCl<sub>2</sub>) (n = 0) wird durch Kondensation von HSiCl<sub>3</sub> mit CFCl<sub>3</sub> unter Einwirkung von Et<sub>3</sub>N dargestellt.

#### Einleitung

Silane mit α-ständigem Fluoratom in der Seitenkette sollten gegenüber einer Zersetzung in Fluorsilan und Carben-Folgeprodukte wenig beständig sein [2]. Die



Darstellung stabiler CF<sub>3</sub>-Derivate widerlegt diese Annahme [1,3]. Wir haben nun unser Verfahren zur Einführung fluororganischer Reste auf die Reagenzkombina-

\* XVIII. Mitteilung s. Lit. 1.

\*\* Herrn Prof. H. Puff (Bonn) zum 65. Geburtstag gewidmet.

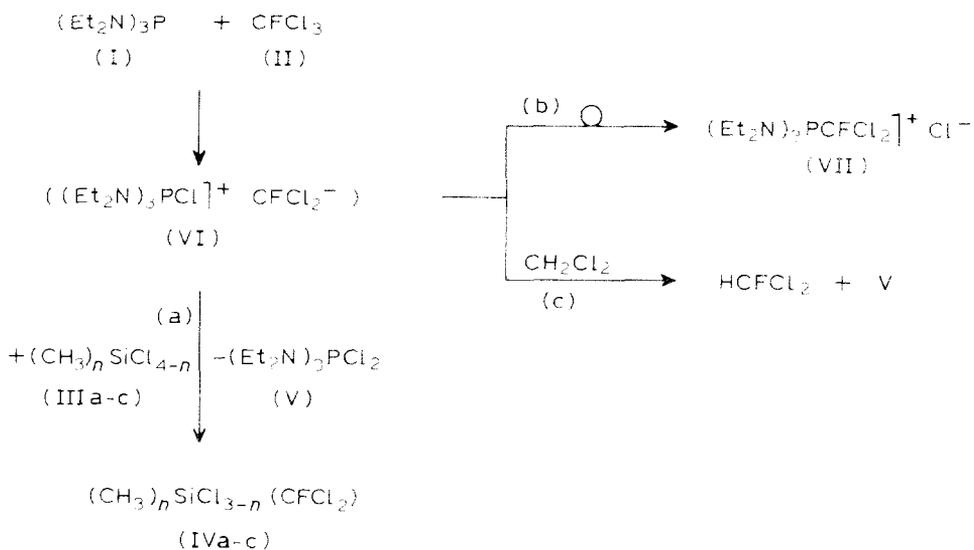
tion  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}/\text{CFCl}_3$  ausgedehnt, um so auf direktem Wege zu  $\text{CFCl}_2$ -substituierten Silanen zu gelangen. Erste Vertreter dieser Substanzklasse erhielten Matsumoto und Mitarbeiter parallel zu unseren Untersuchungen durch  $\text{CFCl}_3$ -Spaltung von Chlormethyldisilanen in Gegenwart von Tetrabutylammonium-chlorid oder Triphenylphosphan [4].

## Ergebnisse und Diskussion

In allen drei "Rochow"-Silanen  $(\text{CH}_3)_n\text{SiCl}_{4-n}$  ( $n = 1,2,3$ ) (IIIa-c) gelingt es mit der Reagenzkombination Tris(diethylamino)phosphan (I)/Fluortrichlormethan (II) eine Chlor-Funktion durch den  $\text{CFCl}_2$ -Rest nach Schema 1 zu substituieren, wobei Trisaminodichlorphosphoran (V) als Koppelprodukt anfällt.

Analog zur Übertragung der  $\text{CF}_3$ -Gruppe im System Elementhalogenid/ $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}/\text{CF}_3\text{Br}$  [1,3,5,6] erscheint auch hier die Bildung einer Zwischenverbindung wie VI mit präformiertem  $\text{CFCl}_2$ -Anion plausibel, das die eingesetzten Chlormethylsilane zu IVa-c nucleophil derivatisiert. Diese Annahme wird durch folgende Befunde erhärtet:

- Intermediat VI wandelt sich ohne elektrophile Abfangkomponente in das stabile Phosphonium-Salz VII [7] um (Gl. (b) in Sch. 1)
- VI abstrahiert aus dem bevorzugten Reaktionslösungsmittel Methylenchlorid  $\text{HCl}$  unter Bildung von Dichlorfluormethan und Dichlorphosphoran V (Gl. (c) in Sch. 1).

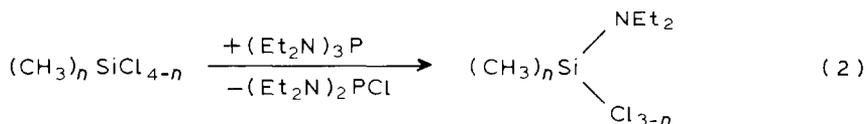


III / IV	a	b	c
n	1	2	3

SCHEMA 1

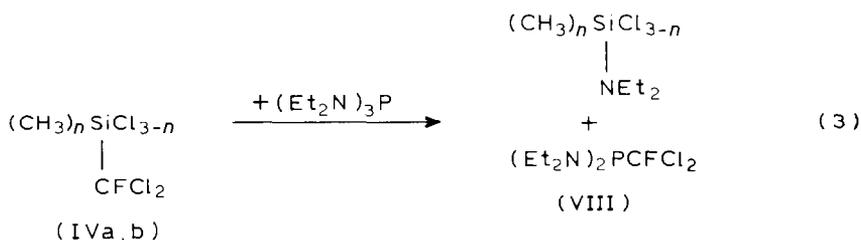
Beide Konkurrenzreaktionen können durch geeignete Prozessführung wie Tieftemperatursynthese und Zugabe des Aminophosphans I als  $\text{CFCl}_2$ -Generator weitgehend zurückgedrängt werden (s. Experimentelles).

Völlig unterbinden lässt sich unterhalb  $-10^\circ\text{C}$  dagegen die bei Raumtemperatur beobachtete Aminolyse durch  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$  am Edukt:



$$(n = 1, 2, 3)$$

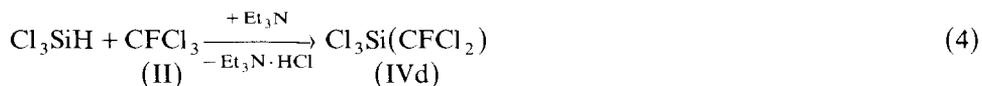
und an den Produkten IVa bzw. IVb:



Die Ablösung des  $\text{CFCl}_2$ -Restes durch I nach Gl. 3 unter Bildung von (Dichlorfluormethyl)bis(diethylamino)phosphan (VIII) [8] verdient dabei besondere Aufmerksamkeit.

Trotz dieser komplexen Wechselwirkungen im Dreikomponentensystem Chlorsilan/Aminophosphan/Halomethan zeigt die NMR-Überprüfung (Daten s. Tab. 1) der Rohlösungen, dass die  $\text{CFCl}_2$ -Silane hauptsächlich entstehen. Ihre Abtrennung vom verwendeten Lösungsmittel Methylchlorid reduziert allerdings die isolierte Ausbeute, die mit der Anzahl der Methylgruppen zunimmt.

Als fehlendes Glied in der vorgestellten Reihe lässt sich (Dichlorfluormethyl)trichlorsilan(IVd) ausgehend von  $\text{SiCl}_4$  ( $n = 0$ ) nach unserer Methode nicht darstellen. Seine Synthese gelingt jedoch durch Kondensation von Trichlorsilan mit  $\text{CFCl}_3$  unter Zusatz von Triethylamin.



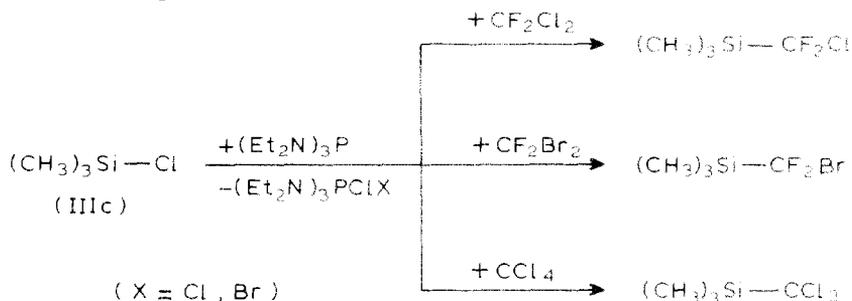
In Anlehnung an die von Benkeser [9] und Bernstein [10] durchgeführten Untersuchungen dürfte hier ein  $\text{SiCl}_3$ -Anion, aus Silicochloroform und Aminbase erzeugt, das Halomethan II nucleophil substituieren. Die in diesem Fall erzielte geringe Ausbeute lässt sich mit einer Rückspaltung der geknüpften (Si-C)-Bindung durch vorhandenes Amin-Hydrochlorid erklären, wobei Dichlorfluormethan freigesetzt wird.



Derzeit wird ausgetestet, inwieweit sich  $\text{CFCl}_2$ -Silan IVd mit 3 mobilen Chlorfunktionen modifizieren oder als Verzweigungsglied in Polysiloxanen einbinden lässt.

## Ausblick

Macht man sich bewusst, dass die Wirksamkeit unserer Reagenzkombination vermutlich auf einer phosphan-unterstützten Halomethanid-Bildung basiert, so liegt es auf der Hand, auch andere Halomethane wie  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{Br}_2$  oder  $\text{CCl}_4$  in die Untersuchungen mit einzubeziehen.



Die Halomethylierung, am Beispiel von Chlortrimethylsilan ausgetestet, funktioniert nach NMR-spektroskopischen Vorversuchen auch hier [11], was eine weitreichende Anwendbarkeit des Verfahrens in Aussicht stellt.

## Experimenteller Teil

### Ausgangsmaterialien

Die Chlormethylsilane IIIa–c,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{HSiCl}_3$  und  $\text{CFCl}_3$  sind im Handel erhältlich.  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$  wurde in Anlehnung an Lit. 12 hergestellt [13].

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der $\text{CFCl}_2$ -Methylsilane IVa–c mit der Reagenzkombination $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P} / \text{CFCl}_3$

Sämtliche Reaktionen und Arbeitsgänge wurden bei striktem Feuchtigkeitsschluss unter Argon-Schutzgas durchgeführt. Die Apparatur besteht aus einem 250 ml-Rundkolben mit Seithahn, Tropftrichter und Hg-Überdruckventil. Kühlung erfolgt über ein Methanol/ $\text{CO}_2$ -Bad.

Zu einer Lösung von 100 mmol Chlormethylsilan IIIa–c in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 13.7 g (100 mmol)  $\text{CFCl}_3$  werden bei  $-75^\circ\text{C}$  unter Magnetrührung 24.7 g (100 mmol)  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$ , gelöst in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , innerhalb von 2 h zugegeben. Anschließend lässt man die Reaktionslösung über Nacht in einem Dewar-Gefäß langsam auf Raumtemperatur kommen. Die leicht flüchtigen Anteile ( $\text{CH}_3\text{Cl}_2$ , Produkt) werden unter Vakuum in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle vom Phosphoniumsalz abkondensiert. Nach Auftauen wird  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorsichtig abdestilliert und der Rückstand bei 0.02 Torr sublimiert (NMR-Daten s. Tab. 1).

*Dichlor(dichlorfluormethyl)methylsilan (IVa).* Tieftemperatur-Sublimation (Kühlfinger durch Umlaufkühlung auf  $-45^\circ\text{C}$  gehalten) ergibt 9.0 g (42%) einer viskosen Flüssigkeit vom Fp.  $5^\circ\text{C}$ . Analyse: Gef.: C, 12.95; H, 1.95;  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_4\text{FSi}$  (215.9) ber.: C, 12.21; H, 1.40%. MS: (Elektronenstoß, 70 eV, signifikante Fragmente) ( $M^+ - \text{Cl}$ ) 179, ( $M^+ - \text{CFCl}_2$ ) 113.

*Chlor(dichlorfluormethyl)dimethylsilan (IVb).* Durch Tieftemperatur-Sublimation (s.o.) lassen sich 8.9 g (46%) einer öligen Flüssigkeit vom Fp.  $10^\circ\text{C}$  isolieren.

TABELLE 1

<sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- UND <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-PARAMETER DER CFCl<sub>2</sub>-SILANE (δ in ppm; J in Hz)<sup>a</sup>

Verbindung	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>19</sup> F-NMR	<sup>29</sup> Si{ <sup>1</sup> H}-NMR	
	δ	δ	δ	<sup>2</sup> J(FCSi)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si(CFCl <sub>2</sub> ) <sup>b</sup>	+0.33 (s)	-76.0 (s)	+16.1 (d)	28.4
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl(CFCl <sub>2</sub> )	+1.13 (s)	-79.0 (s)	+23.2 (d)	33.7
CH <sub>3</sub> SiCl <sub>2</sub> (CFCl <sub>2</sub> )	+1.33 (s)	-81.0 (s)	+10.7 (d)	42.6
Cl <sub>3</sub> Si(CFCl <sub>2</sub> )		-81.5 (s)	-13.7 (d)	53.4

<sup>a</sup> Die <sup>1</sup>H- (60 MHz, TMS ext.) sowie <sup>19</sup>F-NMR-Daten (84.7 MHz, CFCl<sub>3</sub> ext.) wurden in CDCl<sub>3</sub> erhalten; die <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-Spektren (15.8 MHz, TMS ext.) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gemessen. Für Tieffeldverschiebungen bezüglich des jeweiligen Standards gelten einheitlich positive Vorzeichen und vice versa; die Angabe von Signalmultiplizitäten und Kopplungskonstanten erfolgt in üblicher Notation. <sup>b</sup> Exemplarisch sei das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (90 MHz, TMS ext.) von IVc in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> angegeben: δ -4.7 (s, CH<sub>3</sub>), +135.4 ppm (d, J(FC) 327 Hz; CF).

Analyse: Gef.: C, 18.91; H, 3.15; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>FSi (195.5) ber.: C, 18.81; H, 3.02%. MS: (M<sup>+</sup>) 194; (M<sup>+</sup> - Cl) 159; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiF 77.

(Dichlorfluormethyl)trimethylsilan (IVc). Ausbeute: 10.5 g (60%) einer farblos kristallinen Festsubstanz mit campherartigem Geruch (Fp. 43°C). Analyse: Gef.: C, 27.38; H, 5.07; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>FSi (175.1) ber.: C, 27.43; H, 5.18%. MS: (M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>) 159; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si 73.

(Dichlorfluormethyl)trichlorsilan (IVd) aus HSiCl<sub>3</sub>, CFCl<sub>3</sub> und Et<sub>3</sub>N. 20.3 g (150 mmol) HSiCl<sub>3</sub> und 13.6 g (100 mmol) CFCl<sub>3</sub> werden in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt und auf -60°C abgekühlt. Zu dieser Lösung lässt man 10.1 g (100 mmol) Et<sub>3</sub>N in ca. 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Magnetrührung langsam zutropfen.

Die Verwendung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan (DBO) als tertiäre Aminbase bringt keinerlei Vorteile.

Nach langsamem Aufwärmen auf Raumtemperatur werden die leichtflüchtigen Anteile im Vakuum in eine mit flüssigem N<sub>2</sub> gekühlte Falle gezogen. Von diesem Kondensat wird CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> abdestilliert und der Rückstand einer Tieftemperatur-Sublimation bei 0.02 Torr unterworfen.

Ausbeute: 4.7 g (21%, bezogen auf CFCl<sub>3</sub>). Analyse: Gef.: C, 5.15; H, 0.15; CCl<sub>3</sub>FSi (236.4) ber.: C, 5.12; H, 0.00%. MS: (M<sup>+</sup> - Cl) 199; (M<sup>+</sup> - CFCl<sub>2</sub>) 133. NMR-Daten s. Tab. 1.

## Dank

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit dankbar.

## Literatur und Anmerkungen

- 1 I. Ruppert, K. Schlich und W. Volbach, Tetrahedron Lett., (1984) 2195.
- 2 R. Eujen, H. Bürger, Spectrochimica Acta, 35A (1979) 1135.
- 3 H. Beckers, H. Bürger, P. Bursch und I. Ruppert, J. Organomet. Chem., 316 (1986) 41.
- 4 H. Matsumoto, K. Ohkawa, I. Matsubara, M. Kasahara, T. Arai und Y. Nagai, J. Organomet. Chem., 264 (1984) 29.
- 5 I. Ruppert und W. Volbach, J. Fluor. Chem., im Druck.
- 6 W. Volbach und I. Ruppert, Tetrahedron Lett., (1983) 5509.

- 7 Das Ethylamino-Derivat VII zeigt im Vergleich zum bereits beschriebenen Salz  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{-PCFCl}_2]^+ \text{Cl}^-$  (M.J. Van Hamme und D.J. Burton, *J. Fluor. Chem.*, 13 (1979) 407) nahezu identische NMR-Daten:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (32.0 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta +43.0$  ppm (d,  $^2J(\text{FCP})$  84 Hz),  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta -58.3$  ppm (d,  $^2J(\text{PCF})$  s.o.).
- 8 NMR-Daten von VIII:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta +95.5$  ppm (d,  $^2J(\text{FCP})$  50 Hz);  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta -59.0$  ppm (d,  $^2J(\text{PCF})$  s.o.); alternative Synthese: R. Josten, Dissertation Universität Bonn, in Vorbereitung.
- 9 R.A. Benkeser, K.M. Foley, J.B. Grutzner und W.E. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 697.
- 10 S.C. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 699.
- 11 I. Ruppert, vorgetragen auf dem XI. International Symposium on Fluorine Chemistry, Berlin-Ost, 5.-9. August 1985.
- 12 C. Stuebe und H.P. Lankelma, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1956) 976.
- 13 W. Volbach, Dissertation Universität Bonn (1984).