

CFCl₂-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

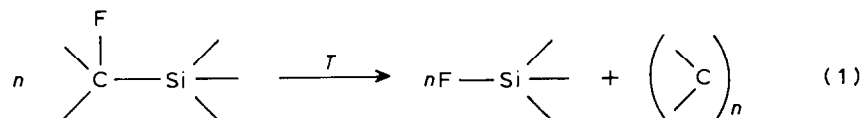
Treatment of our reagent system (Et₂N)₃P/CFCl₃ with chloromethylsilanes (CH₃)_nSiCl_{4-n} (n = 1,2,3) yields the CFCl₂-substituted silanes (CH₃)_nSiCl_{3-n}(CFCl₂). The missing Cl₃Si(CFCl₂) (n = 0) can only be prepared by condensation of HSiCl₃ with CFCl₃ supported by Et₃N.

Zusammenfassung

Die Chlormethylsilane (CH₃)_nSiCl_{4-n} (n = 1,2,3) lassen sich mit unserer Reagenzkombination (Et₂N)₃P/CFCl₃ in die CFCl₂-substituierten Silane (CH₃)_nSiCl_{3-n}(CFCl₂) überführen. Das in der Reihe fehlende Cl₃Si(CFCl₂) (n = 0) wird durch Kondensation von HSiCl₃ mit CFCl₃ unter Einwirkung von Et₃N 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 CF₃-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.

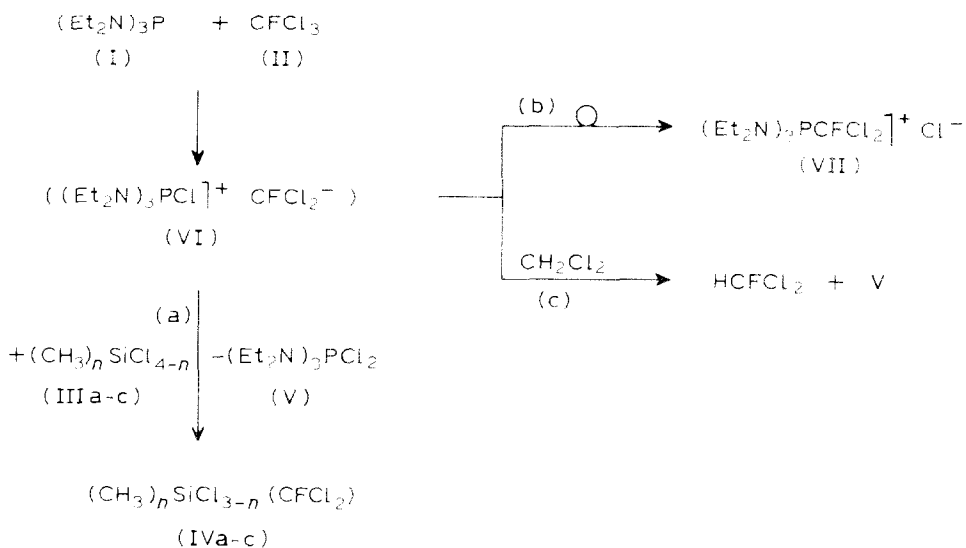
tion $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}/\text{CFCl}_3$ ausgedehnt, um so auf direktem Wege zu CFCl_2 -substituierten Silanen zu gelangen. Erste Vertreter dieser Substanzklasse erhielten Matsumoto und Mitarbeiter parallel zu unseren Untersuchungen durch CFCl_3 -Spaltung von Chlormethyldisilanen in Gegenwart 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 CFCl_2 -Rest nach Schema 1 zu substituieren, wobei Trisaminodichlorphosphoran (V) als Koppelprodukt anfällt.

Analog zur Übertragung der 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 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 HCl unter Bildung von Dichlorfluormethan und Dichlorphosphoran V (Gl. (c) in Sch. 1).

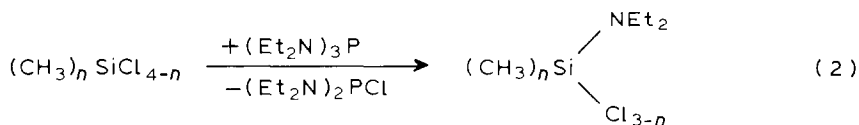


III / IV	a	b	c
n	1	2	3

SCHEMA 1

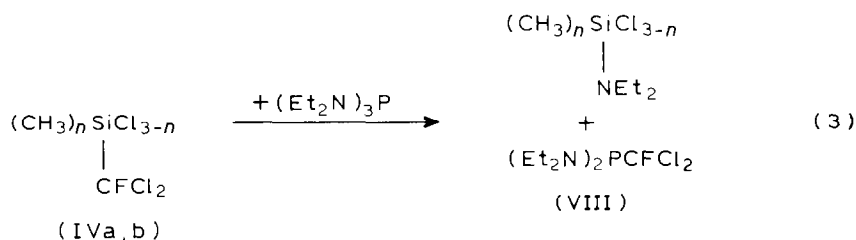
Beide Konkurrenzreaktionen können durch geeignete Prozessführung wie Tieftemperatursynthese und Zugabe des Aminophosphans I als CFCl_2 -Generator weitgehend zurückgedrängt werden (s. Experimentelles).

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



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

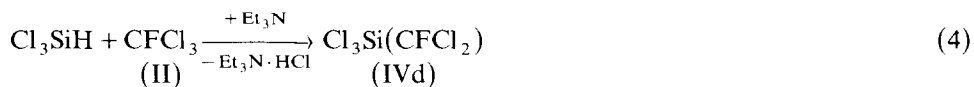
und an den Produkten IVa bzw. IVb:



Die Ablösung des 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 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 SiCl_4 ($n = 0$) nach unserer Methode nicht darstellen. Seine Synthese gelingt jedoch durch Kondensation von Trichlorsilan mit CFCl_3 unter Zusatz von Triethylamin.



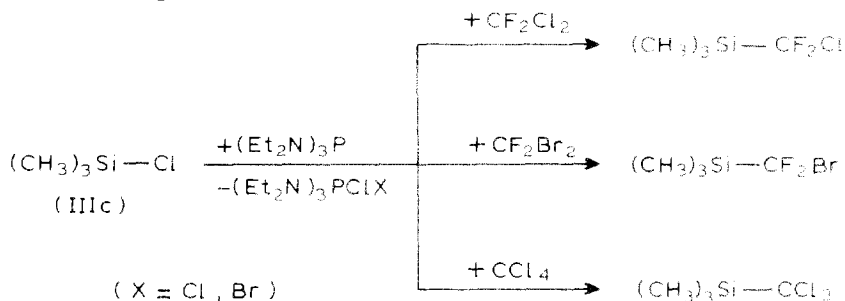
In Anlehnung an die von Benkeser [9] und Bernstein [10] durchgeführten Untersuchungen dürfte hier ein SiCl_3 -Anion, aus Silicochloroform und Aminbase erzeugt, das Halomethan II nucleophil substituieren. Die in diesem Fall erzielte geringe Ausbeute lässt sich mit einer Rückspaltung der geknüpften (Si-C)-Bindung durch vorhandenes Amin-Hydrochlorid erklären, wobei Dichlorfluormethan freigesetzt wird.



Derzeit wird ausgetestet, inwieweit sich 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 CF_2Cl_2 , CF_2Br_2 oder 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, SiCl_4 , HSiCl_3 und 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 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/ CO_2 -Bad.

Zu einer Lösung von 100 mmol Chlormethylsilan IIIa–c in 50 ml CH_2Cl_2 und 13.7 g (100 mmol) CFCl_3 werden bei -75°C unter Magnetrührung 24.7 g (100 mmol) $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$, gelöst in 50 ml CH_2Cl_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 (CH_3Cl_2 , Produkt) werden unter Vakuum in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle vom Phosphoniumsalz abkondensiert. Nach Auftauen wird CH_2Cl_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°C gehalten) ergibt 9.0 g (42%) einer viskosen Flüssigkeit vom Fp. 5°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°C isolieren.

TABELLE 1

¹H-, ¹⁹F- UND ²⁹Si{¹H}-PARAMETER DER CFCl₂-SILANE (δ in ppm; J in Hz)^a

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

^a Die ¹H- (60 MHz, TMS ext.) sowie ¹⁹F-NMR-Daten (84.7 MHz, CFCl₃ ext.) wurden in CDCl₃ erhalten; die ²⁹Si{¹H}-Spektren (15.8 MHz, TMS ext.) in C₆D₆ gemessen. Für Tieffeldverschiebungen bezüglich des jeweiligen Standards gelten einheitlich positive Vorzeichen und vice versa; die Angabe von Signalmultiplizitäten und Kopplungskonstanten erfolgt in üblicher Notation. ^b Exemplarisch sei das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (90 MHz, TMS ext.) von IVc in C₆D₆ angegeben: δ -4.7 (s, CH₃), +135.4 ppm (d, J(FC) 327 Hz; CF).

Analyse: Gef.: C, 18.91; H, 3.15; C₃H₆Cl₃FSi (195.5) ber.: C, 18.81; H, 3.02%. MS: (M⁺) 194; (M⁺ - Cl) 159; (CH₃)₂SiF 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; C₄H₉Cl₂FSi (175.1) ber.: C, 27.43; H, 5.18%. MS: (M⁺ - CH₃) 159; (CH₃)₃Si 73.

(Dichlorfluormethyl)trichlorsilan (IVd) aus HSiCl₃, CFCl₃ und Et₃N. 20.3 g (150 mmol) HSiCl₃ und 13.6 g (100 mmol) CFCl₃ werden in 30 ml CH₂Cl₂ vorgelegt und auf -60°C abgekühlt. Zu dieser Lösung lässt man 10.1 g (100 mmol) Et₃N in ca. 40 ml CH₂Cl₂ 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 N₂ gekühlte Falle gezogen. Von diesem Kondensat wird CH₂Cl₂ abdestilliert und der Rückstand einer Tieftemperatur-Sublimation bei 0.02 Torr unterworfen.

Ausbeute: 4.7 g (21%, bezogen auf CFCl₃). Analyse: Gef.: C, 5.15; H, 0.15; CCl₃FSi (236.4) ber.: C, 5.12; H, 0.00%. MS: (M⁺ - Cl) 199; (M⁺ - CFCl₂) 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, H_3PO_4 ext.): $\delta +43.0$ ppm (d, $^2J(\text{FCP})$ 84 Hz), ^{19}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}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).