

DIE ERSTEN CF₃-SUBSTITUIERTEN ORGANYL(CHLOR)SILANE

Ingo Ruppert,* Klaus Schlich und Wolfgang Volbach

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Gerhard-Domagk-Str. 1,

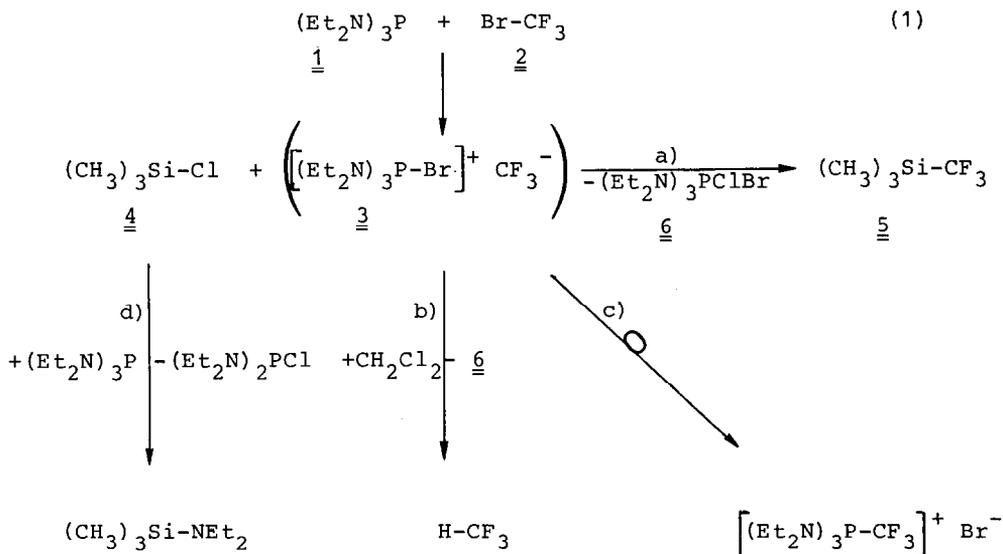
D-5300 Bonn 1, FRG

Summary: The three component reaction (Et₂N)₃P/ CF₃Br/ R_nSiCl_{4-n} (n = 1,2,3; R=CH₃,Ph) gives CF₃-substituted organyl(chloro)silanes for the first time. Their genesis will be elucidated.

Organylsilane mit CF₃-Resten sind bislang unbekannt¹⁾.

Mit dem von uns entwickelten Verfahren der nucleophilen Trifluormethylierung von Elementhalogeniden^{2,3)} konnten wir nun erste Vertreter dieser Substanzklasse isolieren und ihre chlorfunktionellen Zwischenprodukte NMR-spektroskopisch erfassen.

Unsere Methode sei zunächst am Beispiel der CF₃-Übertragung auf Chlortrimethylsilan 4 verdeutlicht.



Die derzeitigen Befunde rechtfertigen die Annahme, daß aus Tris(diethylamino)-phosphan 1 und Bromtrifluormethan 2 zunächst die reaktive Zwischenverbindung 3 mit präformiertem CF_3 -Anion erzeugt wird. Dieses substituiert nucleophil den gleichzeitig angebotenen Austauschpartner 4 zum trifluormethylierten Silan 5. Daneben entsteht nach Gl.1a) das salzartige Chlorphosphoniumbromid 6 als leicht abtrennbares Koppelprodukt.

Intermediat 3 kann demnach in seiner Funktionsweise als "phosphaanaloges Grignard-Reagenz" zur Einführung von CF_3 -Resten verstanden werden!

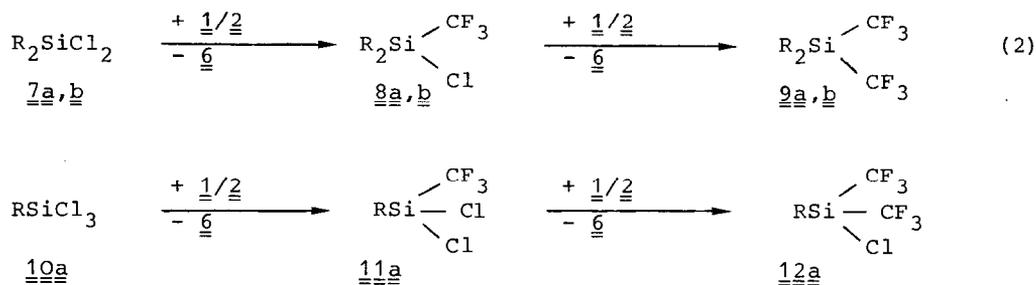
Zur Erzielung respektabler Ausbeuten sollte die Reaktionsführung (Temperatur, Reihenfolge der Zugabe, Lösungsmittel) jeweils speziell auf das eingesetzte Chlorsilan abgestimmt werden. Nur so lassen sich Konkurrenzreaktionen, wie

die Fluoroform-Bildung in Methylenchlorid als dehydrochlorierbarem Lösungsmittel (Gl.1b),

die Isomerisierung zum regulären Trifluormethylphosphonium-Salz (Gl.1c)

und der Chlor/Amino-Austausch nach Gl.1d)

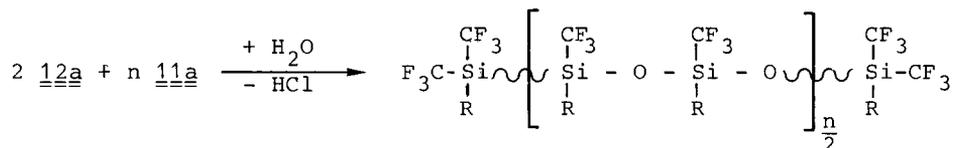
im Dreikomponenten-System zurückdrängen. Nach unseren Erfahrungen ist es vorteilhaft, das entsprechende Chlorsilan samt Frigen 2 in PhCN bzw. CH_2Cl_2 bei möglichst tiefer Temperatur vorzulegen und das Aminophosphan 1 langsam zuzutropfen. Nach beendigter Reaktion werden Leichtsieder wie 5, 8a, 9a, 11a oder 12a im Vakuum direkt abkondensiert, die phenylierten Vertreter 8b bzw. 9b mit Benzol/Petrolether extrahiert und anschließend schonend destillativ aufgearbeitet. Eine Ausweitung der Trifluormethylierung auf kommerzielle Organylsilane mit mehr als einer Chlor-Funktion war naheliegend.



R = CH_3 : a ; R = Ph : b

Wie 31.2) dokumentiert, konnte diese stufenweise CF_3 -Übertragung in der Tat verifiziert werden. Allerdings lassen sich neben 5 (Kp.: 45°C , Ausb. 95%) bislang nur der vollständig substituierte Vertreter 9b (Kp.: $60^\circ\text{C}/0.001$ Torr, Fp.: 32°C , Ausb. 48%) in Reinsubstanz mit korrekter Elementaranalyse gewinnen; die chlorfunktionellen Zwischenprodukte sind trotz aufwendiger Trennungsversuche stets mit Edukt oder höheren CF_3 -Produkten verunreinigt. Ihre Konstitution wird jedoch über das Kopplungsmuster der peripheren Fluoratome mit dem zentralen Si-Atom durch $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen zweifelsfrei bewiesen. Komplementär und weniger aufwendig kann die quantitative Zusammensetzung dieser Mischungen aufgrund der unterschiedlichen ^{19}F -NMR-Verschiebungen ermittelt werden (s.Tab.).

Kombinationen aus den Monomeren 11a (als Kettenglied) und 8a,b bzw. 12a (als Endgruppe) eignen sich nach primärer saurer Hydrolyse zur Polykondensation, z.B.:



Diesen Polymertypen mit hoher Fluorbeladung des Polysiloxan-Grundgerüsts werden hervorstechende anwendungstechnische Eigenschaften prognostiziert⁴⁾.

Trotz komplexer Wechselbeziehung im Dreikomponentensystem $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}/\text{CF}_3\text{Br}/\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ machen die leicht zugänglichen Ausgangssubstanzen das Verfahren der nucleophilen Trifluormethylierung von Chlorsilanen präparativ interessant, die vorgestellten Einzelbeispiele lassen auf eine generelle Anwendung hoffen.

Tab.: ^{19}F - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Daten der CF_3 -Silane a)

Verbindung	^{19}F -NMR δ [ppm]	$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ [ppm]	$^2\text{J}(\text{FCSi})$ [Hz]
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$	- 67.3 s ^{b)}	+ 4.2 q ^{b)}	38.3
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CF}_3$	- 70.0 s	+ 16.6 q	47.9
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CF}_3)_2$	- 64.3 s	- 2.2 sept	43.7
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CF}_3$	- 64.3 s	- 9.2 q	45.3
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{CF}_3)_2$	- 59.3 s	- 27.2 sept	42.4
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{Cl})_2\text{CF}_3$	- 70.3 s	+ 8.1 q	61.0
$\text{CH}_3\text{SiCl}(\text{CF}_3)_2$	- 66.0 s	- 4.5 sept	54.5

a) Sämtliche NMR-Daten (^{19}F : 84.7 MHz, CFCl_3 int; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$: 15.8 MHz, TMS int.) wurden in konz. C_6D_6 -Lösung erhalten. Für Hochfeld(Tieffeld)-Verschiebungen bezüglich des jeweiligen Standards gelten einheitlich negative (positive) Vorzeichen.

b) Signalmultiplizität in üblicher Notation.

Danksagung:

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

References:

Fluorierte Elementorganica: 18. Mittell., 15. Mitteil.: s. Lit. 2).

- 1) K.G.Sharp u. T.D.Coyle, J.Fluorine Chem. 1, 249 (1971).
- 2) W.Volbach u. I.Ruppert, Tetrahedron Lett. 24, 5509 (1983).
- 3) I.Ruppert u. W.Volbach, Angew.Chem., im Druck.
- 4) R.E.Banks, Fluorocarbons and their Derivatives, MacDonald Technical and Scientific, London 1970.

(Received in Germany 10 February 1984)