

## Darstellung von Polyfluororganotrichlorsilanen

ALOIS HAAS und JUERGEN KOEHLER

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum,  
Postfach 102841, D-4630 Bochum, (Bundesrepublik Deutschland)

### ZUSAMMENFASSUNG

Folgende Substanzen konnten durch Grignardreaktionen oder durch Umsetzungen mit Trichlorsilan dargestellt werden:

$C_6F_5CH_2CH=CH_2$ ,  $C_6F_5(CH_2)_3SiCl_3$ ,  $CF_3(CF_2)_9CH_2CH=CH_2$ ,  
 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2SiCl_3$ ,  $CF_3(CF_2)_{11}(CH_2)_3CH=CH_2$  und  
 $CF_3(CF_2)_{11}(CH_2)_5SiCl_3$ .

Sie wurden durch spektroskopische und mikroanalytische Methoden charakterisiert.

### SUMMARY

The following substances could be prepared by Grignard reactions or by conversions with trichlorosilane:

$C_6F_5CH_2CH=CH_2$ ,  $C_6F_5(CH_2)_3SiCl_3$ ,  $CF_3(CF_2)_9CH_2CH=CH_2$ ,  
 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2SiCl_3$ ,  $CF_3(CF_2)_{11}(CH_2)_3CH=CH_2$  and  
 $CF_3(CF_2)_{11}(CH_2)_5SiCl_3$ .

They were characterized by spectroscopical and microanalytical methods.

### EINLEITUNG

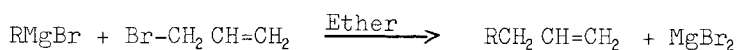
Verbindungen, die als funktionelle Gruppe "SiCl<sub>3</sub>-" aufweisen, sind von potentiellm Interesse als Modifikationsmaterialien für Kieselgeloberflächen in der Gas- bzw. Flüssigkeitschromatographie.

Ziel dieser Arbeit war es, partiell fluorierte Aryl- bzw. Alkyltrichlorsilane zu synthetisieren.

Aus Gründen der thermischen Stabilität (1, 2) der Silane und der zu erwartenden chromatographischen Eigenschaften mußten sich mindestens zwei Methylengruppen zwischen dem perfluorierten Rest und der  $\text{SiCl}_3$ -Gruppe befinden.

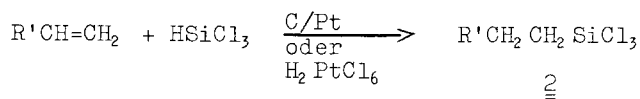
#### DISKUSSION der ERGEBNISSE

Ausgangspunkte für die Synthesen waren Alkene, die, wenn nicht kommerziell zugänglich, durch Grignardreaktionen dargestellt wurden:



R	<u>1</u>
$\text{C}_6\text{F}_5-$	<u>a</u>
$n\text{-C}_{10}\text{F}_{21}$	<u>b</u>
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<u>c</u>

Diese wurden mit Ausnahme von 1b mit  $\text{HSiCl}_3$ , entweder in Gegenwart eines Platin/Kohle-Katalysators nach P. Tarrant (3) oder mit Hexachloroplatinsäure nach J.C. Saam und J.L. Speier (4) zu Trichlor-silanen umgesetzt:



R'	<u>2</u>
$\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2$	<u>a</u>
$n\text{-C}_8\text{F}_{17}$	<u>b</u>
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_3-$	<u>c</u>

3-Pentafluorphenylpropen-(1) wurde nach (5, 6) hergestellt. Ergänzend zu den dort angegebenen physikalischen Daten ist eine weitere Charakterisierung vorgenommen worden. Mit Ausnahme von

3-(Perfluor-n-decyl)-propen-(1) (1b) ließen sich alle Verbindungen durch entsprechende Reaktionsführung in guten Ausbeuten synthetisieren.

Bei der Darstellung von 5-(Perfluor-n-dodecyl)-n-penten-(1) (1c) konnte festgestellt werden, daß aus  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_2\text{J}$  direkt keine Grignardverbindung zugänglich ist, daß aber nach der Aufarbeitung  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{CH}_2\text{CH}_3$  entstanden war. Diese Tatsache legte die Annahme einer teilweisen Umgrignardierungsreaktion zwischen Allylmagnesiumbromid und 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluordodecyljodid nahe.

#### EXPERIMENTELLES

Chemikalien: Flüssige Ausgangsverbindungen wurden durch Destillation, feste durch Sublimation gereinigt. Die Katalysatoren bestanden aus Platin und Kohlenstoff im Verhältnis 1:1 oder aus einer Lösung von 1 g Hexachloroplatinsäure in 19,7 ml Isopropanol.

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitter-Spektrophotometer 125 (schwache, sehr schwache Banden und Schultern werden nicht angegeben)

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian A-60-D; 80%ige Lösungen in Hexafluorbenzol bei  $20^\circ\text{C}$ , innerer Standard  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  (Positives Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach tieferem Feld)

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren: Bruker HX 60/5; 80%ige Lösungen in Hexafluorbenzol bei  $20^\circ\text{C}$ , innerer Standard  $\text{C}_6\text{F}_6$ ; Werte auf  $\text{CFCl}_3$  umgerechnet. (Positives Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach höherem Feld).

Massenspektren: Varian-MAT-Spektrometer, CH-7 (Energie 72 eV oder weniger, Emission  $10^{-4}$  A). Es werden nur charakteristische Bruchstücke aufgeführt. Bei allen Bruchstücken mit isotopen Nukliden oder deren Kombinationen beschreibt der angegebene Wert m/e jeweils die Isotopenspitze.

Elementaranalyse: Vollautomatischer C, H, N-Analysator, Heraeus EA 301

Darstellung von:

a.) 3-(Pentafluorphenyl)-propen-(1) (1a)

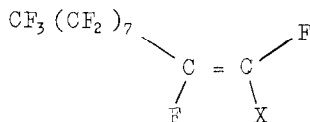
Nachdem in (6) angegebenen Verfahren werden 4 g (165 mmol) Mg-Späne mit 11 ml (89 mmol)  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$  in 90 ml trockenem Ether mit  $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  zu 92% 1a umgesetzt.

$K_{p10}$  Torr  $40^\circ\text{C}$ ; Lit. (6) 148-150°C  
 $\text{C}_9\text{H}_5\text{F}_5$  (208,13)

IR (Film): 1652 (s), 1640 (m), 1520 (vs), 1500 (vs), 1312 (m), 1215 (m), 1208 (m), 1118 (vs), 1032 (m), 1009 (s), 980 (vs), 968 (vs), 921 (s), 910 (s), 890 (s), 747 (m), 688 (m), 620 (m)  $\text{cm}^{-1}$   
 $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta$ (2F, m, meta) = 163,48 ppm,  $\delta$  (1F, m, para) = 158,24 ppm,  $\delta$ (2F, m, ortho) = 144,95 ppm. -  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  (1H, m,  $\text{CH}^{\text{b}}=\text{C}$ ) = 6,00 ppm  $\delta$  (2H, m,  $\text{C}=\text{CH}^{\text{c}}_2$ ) = 5,15 ppm,  $\delta$  (2H, d,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}^{\text{a}}_2$ ) = 3,57 ppm,  $J(\text{H}^{\text{a}}/\text{H}^{\text{b}}) = 6,6$  Hz. - Massenspektrum: 280,  $\text{M}^+$  (4%); 71,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}^+$  (7%); 69,  $\text{CF}_3^+$  (59%); 57,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}^+$  (100%); 55,  $\text{C}_3\text{F}^+$  (70%); 43,  $\text{C}_2\text{F}^+$  (79%); 41,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  (61%).

b.) 3-(Perfluor-n-decyl)-propen-(1) (1b)

1 g (41 mmol) Mg-Späne werden in einem 500 ml Dreihalskolben ausgestattet mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Trockenrohr (Blaugel) in 100 ml trockenem Ether vorgelegt und mit 2 Tropfen 1,2-Dibromethan aktiviert. 3,63 g (30 mmol) 3-Brompropen-(1) führen beim Zutropfen zu kräftigem Rückfluß. Nach Abklingen der Wärmeentwicklung wird zusätzlich 0,5 Stdn. erhitzt. In das auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Reaktionsgefäß gibt man innerhalb von 5 Minuten unter starkem Rühren im Argongegenstrom 12,5 g (19 mmol) Perfluordecyljodid. Zweistündiges Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  führt zu einer Gelbgrünfärbung der anfänglich schwarzgrauen Lösung. Danach werden 9,2 g (76 mmol) Allylbromid innerhalb einer Stunde bei  $-78^\circ\text{C}$  hinzuge tropft. In 24 Stdn. wird die Suspension auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt und anschließend auf ein Gemisch aus 200 g Eis und 100 ml 4N-Schwefelsäure gegossen. Die wäßrige Phase wird je dreimal mit 100 ml Ether ausgeschüttelt. Die Trocknung der mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschenen etherischen Lösungen erfolgt mit  $\text{MgSO}_4$ . Nach Abziehen des Lösungsmittels geht an einer Spaltrohrkolonne bei  $60^\circ\text{C}$  und 0,8 Torr eine wasserklare, geruchlose Flüssigkeit über, die wie chromatographisch erkennbar, aus mehreren Hauptkomponenten besteht. Gaschromatographisch konnten daraus bei  $130^\circ\text{C}$  an DC 550 und einem Heliumstrom von 94 ml/min 1,2 g 1b (11%) isoliert werden. Die anderen Produkte konnten nach (8) durch  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie als



mit  $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Br}$  identifiziert werden.

$C_{13}H_5F_2$  (560,15)

IR (Film): 1429 (m), 1346 (s), 1319 (s), 1200 (vs), 1148 (vs), 1062 (s), 989 (s), 930 (s), 892 (m), 875 (m), 809 (m), 775 (m), 758 (m), 741 (s), 730 (s), 720 (s), 702 (s), 665 (m), 658 (s), 640 (s), 551 (s), 522 (s). -  $^{19}F$ -NMR:  $CF_3^a CF_2^b (CF_2^c)_7 CF_2^d CH_2 CH=CH_2$   
 $\delta_a$  (3F, t) = 81,52 ppm,  $\delta_b$  (2F, m) = 126,47 ppm,  $\delta_c$  (14F, m) = 121,52-124,26 ppm,  $\delta_d$  (2F, m) = 113,79 ppm,  $J(F^a/F^b)$  = 10 Hz. -  
 $^1H$ -NMR:  $\delta(3H, m, CH^b=CH^c_2)$  = 5,71 ppm,  $\delta(2H, m, CH_2^a)$  = 2,87 ppm.  
 Das Multiplett bei 2,87 ppm ist ein Dublett von Triplets  $J(F/H^a)$  = 18 Hz,  $J(H^a/H^b)$  = 6 Hz. - MS: 560,  $M^+$  (4%); 91,  $CF_2 CH_2 CH=CH_2^+$  (61%), 69,  $CF_3^+$  (19%); 41,  $CH_2 CH=CH_2^+$  (100%).

c.) 5-(Perfluor-n-dodecyl)-n-penten-(1) (1c)

Wie zuvor beschrieben werden 2 g (82 mmol) Mg-Späne mit 6 g (50 mmol) 3-Brompropen-(1) umgesetzt.

6 g (7,7 mmol)  $CF_3(CF_2)_{11}(CH_2)_2J$  werden portionsweise in 10 min. zu der siedenden Lösung hinzugegeben. Die Untersuchung von hydrolysierten und wie bei 1b aufbereiteten Proben aus dem Reaktionsgemisch mit der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (RadPak A,  $C_{18}$ ; MeOH/ $H_2O$  = 95/5; 3 ml/min; Lösungsmittelvermittler: THF) zeigte große Mengen von  $CF_3(CF_2)_{11}CH_2CH_3$  neben dem gesuchten Produkt 1c. Durch Dekantieren unter Schutzgas befreit man die Lösung von dem restlichen Magnesium und tropft 10 ml (116 mmol) Allylbromid hinzu. Nach Erhitzen im Rückfluß (22 h) hat sich vollständig das gesuchte Produkt 1c gebildet. Die Aufarbeitung erfolgt wie für 1b. Nach Abziehen des Ethers fallen braungelbe Kristalle an, die bei 60°C und 1 Torr sublimiert werden.

Ausbeute: 4,5 g (84%), Schmp.: 78-80°C. Ber.: C 29,65, H 1,31

$C_{17}H_9F_2$  (688,20)

Geb.: C 29,09, H 1,29

IR (Verreibung): 2982 (m), 1462 (m), 1440 (m), 1415 (m), 1372 (s), 1350 (s), 1320 (s), 1200 (vs), 1151 (vs), 1121 (s), 1106 (m), 915 (s), 832 (m), 740 (m), 642 (s), 552 (s), 527 (s)  $cm^{-1}$ . -  
 $^{19}F$ -NMR: Identisch mit 1b; 18 F's bei  $\delta_c$ . -  $^1H$ -NMR:  $\delta(1H, m, CH=C)$  = 5,92 ppm,  $\delta(2H, m, C=CH_2)$  = 5,12 ppm,  $\delta(6H, m, (CH_2)_3)$  = 1,61 bis 2,82 ppm. - MS: 688,  $M^+$  (10%); 687,  $M^+ - H$  (57%); Hochauflösung: 69,07042  $(CH_2)_3CH=CH_2^+$  (51%); 68,99521  $CF_3^+$  (20%). 55  $C_3F^+$  (100%).

d.) 1-(Pentafluorphenyl)-5-trichlorsilylpropan (2a)

4g (19 mmol) 1a werden in einer 250 ml Druckflasche (ofentrocken, N<sub>2</sub>-Schutzgas) mit Polyethylendichtung und Rührfisch mit 3,9 g (29 mmol) HSiCl<sub>3</sub> und 450 mg Pt/C-Katalysator versetzt. Nach 2 Stdn. bei 100°C filtriert man den Katalysator ab. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand bei 68-75°C/0,1 Torr über eine 15 cm Vigreux-Kolonne mit Zincke-Aufsatz destilliert.

Ausbeute: 5,84 g (89,5%)

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>5</sub>Si (343,58)

IR (Film): 1438 (s), 1419 (m), 1395 (m), 1360 (s), 1312 (s), 1200 (vs), 1142 (vs), 1105 (s), 1062 (s), 1012 (m), 960 (s), 947 (s), 920 (m), 889 (s), 862 (m), 811 (m), 791 (s), 762 (s), 728 (s), 696 (s), 645 (s), 591 (vs), 562 (vs), 520 (s), 452 (s) cm<sup>-1</sup>  
<sup>19</sup>F-NMR: identisch mit 1a, <sup>1</sup>H-NMR: δ(2H, t, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub><sup>a</sup>) = 3,05 ppm, δ(4H, m, CH<sub>2</sub><sup>b</sup>CH<sub>2</sub><sup>c</sup>SiCl<sub>3</sub>) = 1,95 ppm, J (H<sup>a</sup>/H<sup>b</sup>) = 7,8 Hz. - MS: 342, 344, M<sup>+</sup> (16%); 181, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub><sup>+</sup> (82%); 161, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub><sup>+</sup> (100%); 133, SiCl<sub>3</sub><sup>+</sup> (92%).

e.) 1-(Perfluor-n-octyl)-2-trichlorsilylethan (2b)

7 g (12 mmol) 1H, 1H, 2H-Perfluordecen-(1) und 7 g (52 mmol) Trichlorsilan werden wie bei 2a mit 5 Tropfen H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lösung als Katalysator 16,5 Stdn. bei 70°C umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet.

Ausbeute: 6,8 g (97,5%) einer leichtbeweglichen, wasserklaren, stechend riechenden und sehr hydrolyseempfindlichen Flüssigkeit.

Kp<sub>0,2 Torr</sub> 70°C

C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>17</sub>Si (581,56)

Ber.: C 20,65 H 0,69; Gef.: C 20,57, H 0,79

IR (Film): 1438 (s), 1419 (m), 1395 (m), 1360 (s), 1312 (s), 1200 (vs), 1142 (vs), 1105 (s), 1062 (s), 1012 (m), 960 (s), 947 (s), 920 (m), 889 (s), 862 (m), 811 (m), 791 (s), 762 (s), 728 (s), 696 (s), 645 (s), 591 (vs), 562 (vs), 520 (s), 452 (s) cm<sup>-1</sup>  
<sup>19</sup>F-NMR: Identisch mit 1b; 10 F's bei δ<sub>c</sub>. - <sup>1</sup>H-NMR: δ(4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) = 1,2 bis 2,8 ppm. - MS: 211, 213, CF<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub><sup>+</sup> (6%); 133, SiCl<sub>3</sub><sup>+</sup> (43%); 59, FC=Si<sup>+</sup> (100%).

f.) 1-(Perfluor-n-dodecyl)-5-trichlorsilyl-n-pentan 2c

5 g (7,3 mmol) 1c werden wie bei 2b mit 15 g (111 mmol) HSiCl<sub>3</sub> 24 Stdn. bei 60°C umgesetzt.

Die noch warme Lösung wird mit 20 ml Trichlorsilan verdünnt und in eine Sublimationsapparatur gefüllt.

Nach Entfernung des Trichlorsilans bildet der zurückgebliebene rötliche Feststoff bei 80°C innerhalb von 40 Stdn. schneeweiße Kristalle am gekühlten Finger der Sublime.

Ausbeute: 5,1 g (85%), Schmp. 90-92°C

$C_{17}H_{10}Cl_3F_2Si$  (823,67)

Ber.: C 24,79 H 1,22; Gef.: C 25,99 H 1,29

IR: 2950 (m), 1440 (m), 1361 (s), 1319 (s), 1235 (vs), 1200 (vs), 1149 (vs), 1112 (s), 1062 (s), 1020 (m), 970 (m), 952 (m), 896 (s), 870 (m), 800 (s), 771 (s), 733 (s), 702 (vs), 650 (s), 600 (vs), 570 (vs), 530 (s), 462 (s)  $cm^{-1}$ . -  $^{19}F$ -NMR: Identisch mit 1c. -

$^1H$ -NMR: (10H, m,  $(CH_2)_5$ ) = 1,09 bis 2,82 ppm. - MS: 163,  $CH_2CH_2SiCl_3^+$  (100%); 133,  $SiCl_3^+$  (46%); 69,  $CF_3^+$  (42%); 55,  $C_3F^+$  (66%); 46,  $C_2H_3F^+$  (39%).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- 1 W.J. Bevan, R.N. Haszeldine und J.C. Young, Chem. Ind. London, (1961) 789
- 2 A.D. Petrov, V.A. Ponomarenko und G.V. Odabeshian, Dokl. Akad. Nauk 130, (1960) 333
- 3 P. Tarrant, J. Amer. Chem. Soc. 79, (1957) 6536
- 4 J.C. Saam und J.L. Speier, J. Amer. Chem. Soc. 80, (1958) 4104
- 5 M.W. Buxton und J.C. Tatlow, Unites States Patent Office 3, 113, 976
- 6 W.L. White und R. Filler, J. Chem. Soc. (C), (1971) 2064
- 7 J.C.H. Hwá und H. Sims, Org. Synth. Vol. V, p. 608
- 8 R.D. Howells und H. Gilman, J. Fluorine Chem. 5, (1975) 99