

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** [(H₃C)₃SiCF₂X, **4a**: X = Cl; **4b**: X = Br; **4c**: X = H; (H₃C)₃SiCFXY, **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**) [(H₃C)₃SiCFCl₂] with tris-(n-butyl)-stannane (**14**) produces **4c–e** in fair yields.

Zusammenfassung

Die Difluorhalomethyltrimethylsilane **4** [(H₃C)₃SiCF₂X; **4a**: X = Cl; **4b**: X = Br] entstehen im Dreikomponentensystem Tris(diethylamino)-phosphan [**1**, P(NEt₂)₃]/reaktives Elementhalogenid/Polyfluoralkylhalogenid. Sie lassen sich in der Folge mit Tris-(n-butyl)-stannan

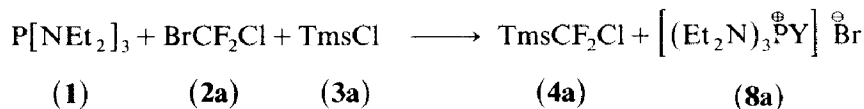
dingungen beständig sind und nicht in Fluorsilan und Carbenfolgeprodukte zerfallen.

Nachdem Josten und Ruppert [2] in orientierenden Untersuchungen bereits mittels NMR-Spektroskopie die Existenz von Chlordifluormethyltrimethylsilan (**4a**, TmsCF₂Cl) und Bromdifluormethyltrimethylsilan (**4b**, TmsCF₂Br) in dem Dreikomponentensystem Aminophosphan/ Difluordihalogenmethan/ Trimethylsilylhalogenid nachweisen konnten, gelang uns nunmehr die Isolierung von **4a,b**.

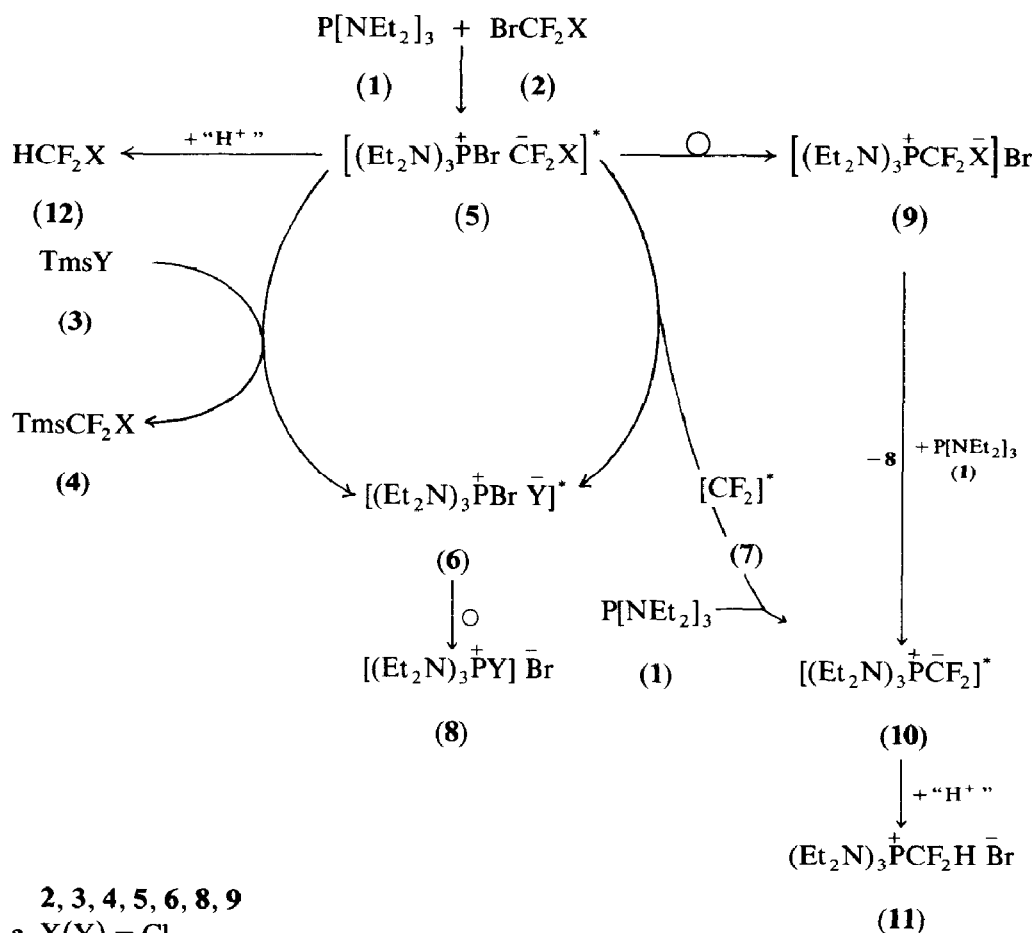
Darüber hinaus liessen sich durch Dehalogenierung mit Tris-(ⁿbutyl)-stannan (**14**, ⁿBu₃SnH) aus **4a** bzw. **4b** und Dichlorfluormethyltrimethylsilan (**13**, TmsCFCl₂) Difluormethyl- (**4c**, TmsCF₂H) [4], Chlorfluormethyl- (**4d**, TmsCFCIH) und Fluormethyltrimethylsilan (**4e**, TmsCFH₂) [5] erschliessen.

Ergebnisse und Reaktionsbeschreibung

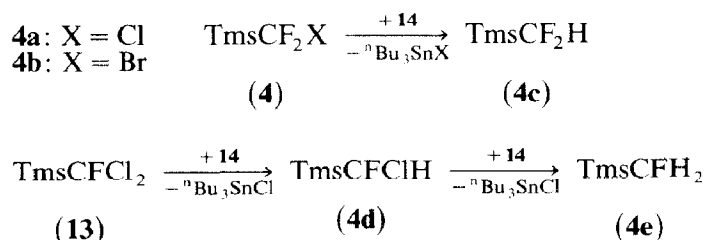
Die Synthese von **4a** erfolgte gemäss Ruppert mit der Reagenzkombination Tris-(diethylamino)-phosphan [**1**, P(NEt₂)₃]/ Bromchlordifluormethan (**2a**, CF₂ClBr)/ Chlortrimethylsilan (**3a**, TmsCl), wobei Tris-(diethylamino)-chlorphosphoniumbromid (**8a**) als Koppelprodukt anfällt (Schema 1).



Ein übersichtliches Bild des komplexen Reaktionsgeschehens vermittelt das Schema 2:



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

Tabelle 1

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

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

man die Produkte im Vakuum in eine auf -78°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°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°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 kor