

Synthese und Einsatz von trägerfixierten Katalysatoren zur heterogen-katalysierten Si–Si-Bindungsspaltung in Chlormethyldisilanen

Robin Richter, Norbert Schulze, Gerhard Roewer und Jens Albrecht

Freiberg/Sachs., Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Bergakademie

Eingegangen am 10. Juli bzw. 23. Oktober 1996

Herrn Professor Dr. P. Sartori zum 65. Geburtstag gewidmet

Synthesis and Application of Immobilized Catalysts for the Heterogeneously Catalyzed Cleavage of the Si–Si Bond of Chloromethyldisilanes

Abstract. Lewis bases like bis(dimethylamide)phosphoryl compounds (**2**, **5–7**), N-heterocycles (**8** and **9**) and *N,N*-dialkylamino-3-propylsilylanes bearing alkoxy groups are grafted *via* siloxane bonds onto silica carriers. The preparation and characterisation of **5–9** are reported. The grafted bis(dimethylamide)phosphoryl compounds (**2**, **5–7**) and N-heterocycles (**8**, **9**) are efficient catalysts for the disproportionation of chloromethyldisilanes into chloromethyloligosilanes and chloromethylsilylanes.

romethyldisilanen in Chloromethyloligosilane und Chloromethylsilylanen. Graftierte *N,N*-Dialkylamino-3-propylsilylverbindungen katalysieren heterogen die Si–Si-Bindungsspaltung von Disilanen mit Wasserstoffchlorid bei 170 °C in hervorragender Ausbeute. Eine Mischung von Chloromethylmonosilanen wird erhalten. Diese Reaktion wird auch unter Druck durchgeführt.

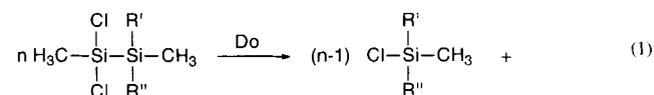
Die von Rochow und Müller entdeckte direkte Synthese von Chlormethylsilanen bildet die Grundlage der Siliconchemie.

Bei der großtechnischen Umsetzung werden außer den zur Siliconerzeugung eingesetzten Chlormethylmonosilanen auch Chlormethyldisilane $\text{Me}_x\text{Cl}_{6-x}\text{Si}_2$ als Nebenprodukte erhalten.

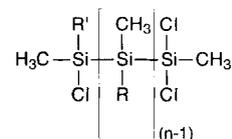
Die katalysierte Spaltung von Si–Si-Bindungen in den Chlormethyldisilanen durch Chlorwasserstoff und die Disproportionierung in Chlormethylmono- und Chlormethyloligosilane eröffnen praktisch interessante Nutzungswege für diese Verbindungen. Die bisher von anderen Autoren publizierten Untersuchungen [1–6] beziehen sich auf homogenkatalysierte Reaktionen. Ein genereller Nachteil dieser Umsetzungen ist, daß die Katalysatoren in den gebildeten Reaktionsprodukten verbleiben, zu unkontrollierbaren Folgereaktionen führen und sich irreversibel verbrauchen.

Wir haben uns daher der erfolgsversprechenden Alternative der Fixierung der katalytisch aktiven Verbindungen auf Siliciumdioxid-Trägermaterial zugewandt. Der Einsatz derartiger Katalysatorsysteme für die Disproportionierung von Chlormethyldisilanen $\text{Me}_x\text{SiCl}_{6-x}\text{Si}_2$ ($x=2, 3$) liefert Chlormethylsilane $\text{Me}_x\text{SiCl}_{4-x}$ ($x=1..3$) und Chlormethyloligosilane, die bei Temperaturen ober-

halb 200 °C zu reaktiven Polymeren vernetzt werden können [7, 8].

R=Cl, SiCH_3R_2

Do=Donor

R'=Cl, CH_3 R''=Cl, CH_3 

Dieser Syntheseweg stellt einen sehr interessanten Zugang zu siliciumorganischen Precursoren für Siliciumcarbidformkörper dar [8, 9].

Über die Darstellung, Charakterisierung und Laboranwendung geeigneter trägerfixierter Lewis-Base-Katalysatoren soll im ersten Teil dieser Arbeit berichtet werden.

Die heterogenkatalysierte Spaltung von Si–Si-Bindungen in Chlormethyldisilanen mittels gasförmigem Chlorwasserstoff läßt sich ebenfalls über trägerfixierte Lewis-Basen erzielen. Die Darstellung gegenüber der Einwirkung von Chlorwasserstoff stabiler Katalysatoren gelingt durch die Umsetzung von *N,N*-Dialkyl-3-

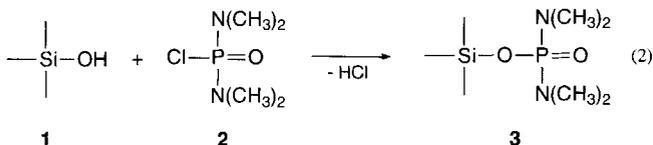
aminopropyltrialkoxysilanen mit Kieselgel. Unsere Ergebnisse in einem kontinuierlich betriebenen Festbett-Laborreaktor belegen die hohe Aktivität und Stabilität dieser Fixierungsprodukte.

Ergebnisse und Diskussion

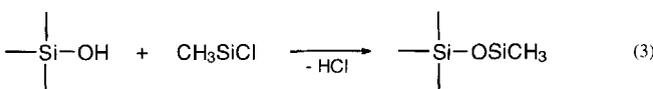
Katalysatorträger und katalytisch aktive Gruppierungen

Für die homogenkatalysierte Disilan-Disproportionierung wurden als effektive Katalysatoren quaternäre Phosphonium- [1] bzw. Ammoniumsalze [1, 2], Hexamethylphosphorsäuretriamid [3], Amine [4], AgCN [5] oder stickstoffhaltige Heterocyclen [6] vorgeschlagen. Wir haben zur Fixierung von katalytisch aktiven Bis(dimethylamid)phosphoryl-Gruppierungen $-P(=O)[N(CH_3)_2]_2$ auf einem Kieselgel-Träger mehrere Synthesemöglichkeiten gefunden.

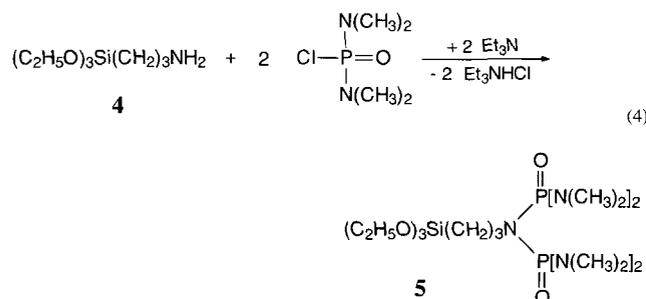
Die Umsetzung von Bis(dimethylamid)phosphorylchlorid (BDAPC) **2** mit getrocknetem Kieselgel **1** führt direkt zur Knüpfung einer Si-O-P-Bindung auf der Festkörperoberfläche.



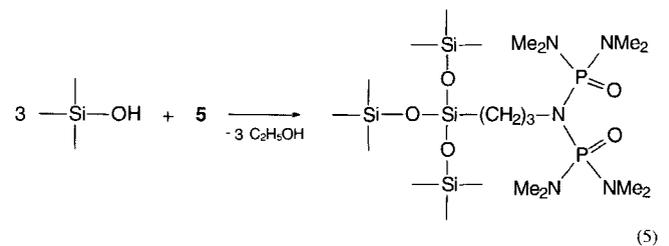
Nicht umgesetzte Si-OH-Gruppen des Trägers können anschließend mit Me_3SiCl silanisiert werden.



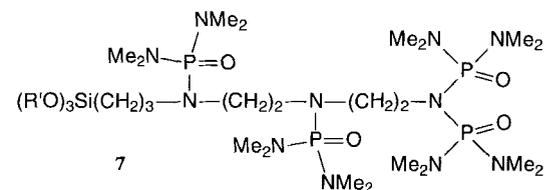
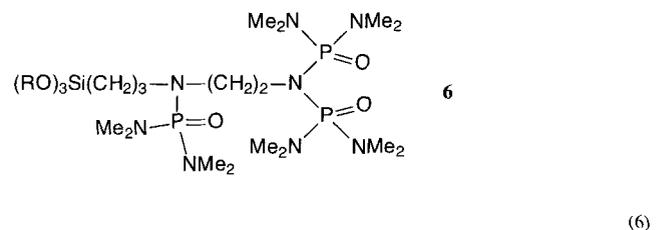
BDAPC **2** kann mit Hilfe von Aminoalkyltrialkoxysilanen, sogenannten „Haftvermittlersubstanzen“, wie 3-Aminopropyltriethoxysilan **4** noch günstiger und effektiver auf Kieselgel in zwei Schritten fixiert werden. Als Resultat eines nucleophilen Angriffs des Amins **4** am BDAPC in Gegenwart tertiärer Alkylamine entsteht die Verbindung *N,N*-Bis[bis(dimethylamid)phosphoryl]-3-aminopropyltriethoxysilan **5**.



Dessen Fixierung gelingt durch die Kondensationsreaktion der $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}$ -Gruppierungen mit $\equiv\text{SiOH}$ -Gruppen an der Kieselgeloberfläche unter Freisetzung des Alkohols, (Gleichung 5).



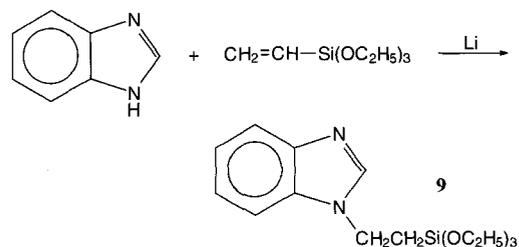
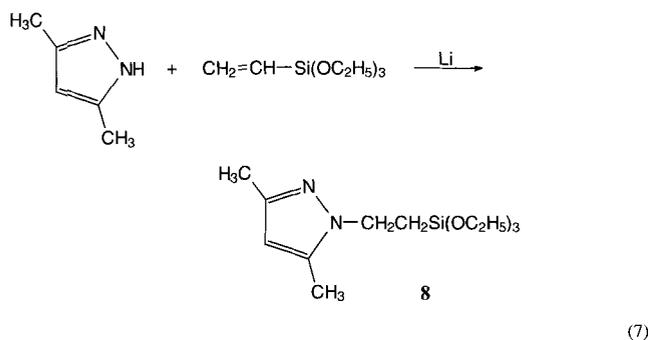
Bei der analogen Umsetzung von BDAPC **2** mit dem Diamin $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ anstelle von **4** wird über die Stufen (4) und (5) bei vollständiger Substitution das Reaktionsprodukt **6** ($\text{R}=\text{CH}_3$) erhalten:



Die Reaktion von BDAPC **2** mit dem Triamin $(\text{R}'\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ($\text{R}'=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) ergibt ein sirupartiges Produkt **7**. Das sterisch sehr anspruchsvolle Molekül läßt sich ebenfalls fixieren.

Katalytisch aktive *N*-Heterocyclen, wie z. B. 3,5-Dimethylpyrazol und Benzimidazol, lassen sich nach dem Einführen von Alkyltrialkoxysilan-Substituenten mit der Silicagelmatrix verknüpfen. Die Verbindungen 3,5-Dimethyl-1-[2-(triethoxysilyl)ethyl]-1*H*-pyrazol **8** und 1-[2-(Triethoxysilyl)ethyl]-1*H*-benzimidazol **9** sind aus 3,5-Dimethylpyrazol beziehungsweise Benzimidazol durch Umsetzen mit Vinyltriethoxysilan im Gegenwart kleiner Mengen Lithiumpulver darstellbar [10] (6, 7).

Die Reaktion von **8** und **9** mit getrocknetem Silicagel führt über die Si-O-Si-Bindungsknüpfung an der Kieselgeloberfläche zu den gewünschten Fixierungsprodukten.

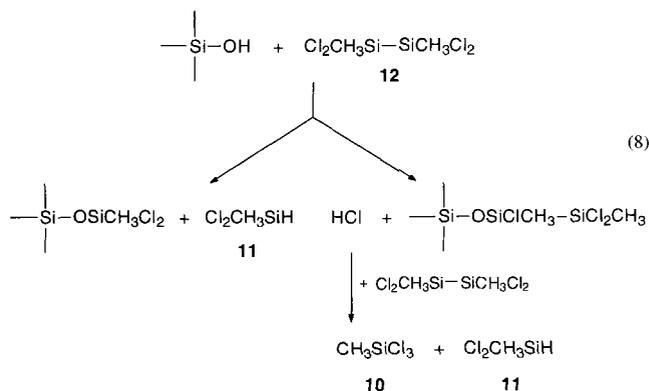


Disproportionierung ausgewählter Disilane

Zur Testung der Katalysatoren auf ihre Aktivität bezüglich der Disproportionierung von Chlormethyldisilanen werden sowohl die gesamte Disilanfraktion (DSF) als auch das daraus herstellbare reine $\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me}$ gasförmig mit dem jeweiligen Katalysator in Kontakt gebracht. Dessen Temperatur beträgt während der Reaktion etwa 130°C . Die Disproportionierung setzt nach einer kurzen Konditionierungsphase unter Bildung des zum Disilan korrespondierenden Chlormethylsilans ein ($\text{Me}=\text{CH}_3$): $\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me} \rightarrow \text{MeSiCl}_3$ **10**; $\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{SiClMe}_2 \rightarrow \text{Me}_2\text{SiCl}_2$; $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3 \rightarrow \text{Me}_3\text{SiCl}$. Der Anteil der einzelnen Chlormethylsilane $\text{Me}_x\text{SiCl}_{4-x}$ ($x=1, 2, 3$) im Produktgemisch von Reaktion (1) wird durch die Zusammensetzung der Disilanfraktion bestimmt. Aufgrund der geringen Akzeptorstärke gegenüber Lewis-Basen disproportionieren das $\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{SiClMe}_2$ und das $\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{SiMe}_3$ unter diesen Bedingungen nicht [3b, 4a]. Beide Verbindungen destillieren ungespalten ab.

Die Tabelle 1 zeigt einige Ergebnisse der Experimente. In der Konditionierungsphase von Katalysator **3** ist die Bildung von Dichlormethylsilan **11** zu beobachten. Die Ursache sind offenbar die in Reaktion (2) nicht umgesetzten SiOH-Gruppierungen des Trägers, die mit Disilanen, z. B. $\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me}$ **12** in Anwesenheit der Lewis-Base Silylierungsreaktionen eingehen können vgl. (8).

Aufgrund der hohen Acidität (H_0) der Katalysatoroberfläche **3** ist eine saure Spaltung von *P-N*-Bindungen und somit die Abspaltung der Dimethylamino-Funk-



tionen durch den in Reaktion (2) gebildeten Chlorwasserstoff in Betracht zu ziehen. Bei Disproportionierungsreaktionen unter Verwendung der Katalysatoren **3**-silyliert und **5-9**-fixiert, deren Oberflächen im Vergleich zu **3** nur noch geringe Anteile an sauren Si-OH-Gruppierungen aufweisen, ist der Anteil an gebildetem MeSiCl_2H wesentlich geringer, d. h. daß die Reaktion (8) mit der Trägeroberfläche erheblich eingeschränkt werden kann.

Durch die während der Disproportionierung gebildeten und in den Vorratskolben zurückfließenden Chlormethyloligosilane erhöht sich die Sumpftemperatur im Verlaufe der Reaktion (1), bis bei 180°C der Versuch abgebrochen wird. Die Versuche mit den fixierten *N*-Heterocyclen **8** und **9** sind nur mit reinem Tetrachlordimethyldisilan **12** (hergestellt nach [11]) durchgeführt worden, deswegen entsteht neben geringen Mengen Methyldichlorsilan **11** (aus Reaktion (8)) nur das Monosilan Trichlormethylsilan **10**.

Die synthetisierten trägerfixierten Katalysatoren eignen sich generell zur Disproportionierung von Chlormethyldisilanen nach Gleichung (1). Das Produkt **7**-fixiert zeigte aber keine Verbesserung der katalytischen Aktivität im Vergleich zu **6**-fixiert.

Unterschiede ergeben sich in der Langzeitstabilität. Bei den beschriebenen Phosphorylverbindungen ist in Dauerversuchen keine nennenswerte Aktivitäts- und Selektivitätseinbuße zu verzeichnen, während die Aktivität der fixierten *N*-Heterocyclen nach mehrmaligem Gebrauch sehr deutlich abfällt. Die Gründe hierfür sind noch nicht eindeutig geklärt.

Der bisher gewonnene Erkenntnisstand zum Mechanismus der Disproportionierungsreaktion soll beispielhaft an der Disproportionierung des $\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me}$ **12** skizziert werden. Im ersten Schritt wechselwirkt die Donor-Gruppierung des Katalysators nucleophil mit dem Disilan-Molekül. Die Bildungsgeschwindigkeit und Stabilität dieses Addukts sind abhängig von der Nucleophilie und der Donorstärke der katalytisch wirkenden Lewis-Base, ihrer sterischen Raumerfüllung und der Akzeptorwirkung des Chlorsilans.

Tab. 1 Ausgewählte Eigenschaften der synthetisierten Katalysatoren und Resultate von Disproportionierungen einer Disilanfraktion mit **3**, **3**-silanisert, **5**-fixiert und **6**-fixiert bzw. von $\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$ mit **8**-fixiert und **9**-fixiert

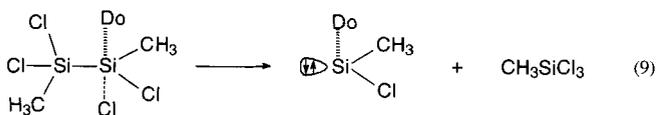
Katalysatoren	3	3 -silanisert	5 -fixiert	6 -fixiert	8 -fixiert	9 -fixiert
spez. Oberfläche [m^2/g]	230	227	272	254	358	349
Massezunahme [%]	23,3	24,2	45,0	60,0	18,0	16,2
Acidität H_0	$0,4 < H_0 < 1,5$	$4,0 < H_0 < 5,0$	$H_0 > 6,8$	$H_0 > 6,8$	$5,0 < H_0 < 6,8$	$4,0 < H_0 < 5,0$
Beladung [mmol/g]	0,903	0,868	0,570	0,485	0,507	0,675
MeSiCl_2H [Ma%]	2,6	0,6	0,6	0,3	0,4	1,3
MeSiCl_3 [Ma%]	60,7	63,0	49,6	61,1	99,6	97,2
Me_2SiCl_2 [Ma%]	32,8	32,1	33,7	31,7	–	–
Me_3SiCl [Ma%]	3,3	2,5	6,2	3,8	–	–
Hochsieder [Ma%]	0,6	1,8	9,9	3,1	0,0	1,5

Die Massezunahme wurde durch die Fixierung der katalytischen Komponente auf dem Silicagel verursacht (Gl. 5). Die Acidität H_0 der Katalysatoren erhält man über die Adsorption von geeigneten Indikator-Azofarbstoffen. Nicht umgesetzte Chlormethyl-disilane sind als Hochsiederanteil im Chlormethylsilangemisch zusammengefaßt worden

Durch diese Adduktbildung wird eines der Siliciumatome pentakoordiniert. Im Falle von zweizähligen Lewis-Basen kann prinzipiell auch ein hexakoordiniertes Si-Atom vorliegen. Die Erweiterung der Koordinationssphäre hat eine Erhöhung der Elektrophilie zur Folge [12].

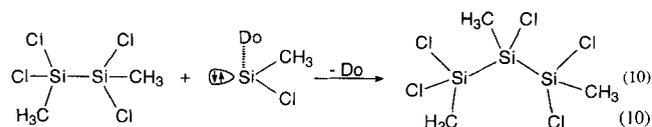
Kummer und Köster [13] fanden bei der thermischen Zersetzung von $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{bipy}$ in Gegenwart von überschüssiger Lewis-Base die Produkte $\text{SiCl}_4 \cdot \text{bipy}$ und $\text{SiCl}_2 \cdot 2 \text{bipy}$. Die letztgenannte Verbindung ist als donor-stabilisiertes Silylen aufzufassen.

Analog zum Verlauf der $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{bipy}$ -Spaltung entsteht im Resultat der Wechselwirkung zwischen Elektronenpaardonator-Gruppierung und Chlormethyl-disilan auf der Katalysatoroberfläche mit hoher Wahrscheinlichkeit ein donor-stabilisiertes Silylen (9) [7b, 8].



Do = Donor

Die Bildung des Trisilans $\text{MeCl}_2\text{Si-SiClMe-SiCl}_2\text{Me}$ kann durch den Einschub des Silylens $:\text{SiClMe}$ (analog zum Carben-Einschub) in die Si-Cl-Bindung des $\text{MeCl}_2\text{Si-SiCl}_2\text{Me}$ (10) erklärt werden.



Do = Donor

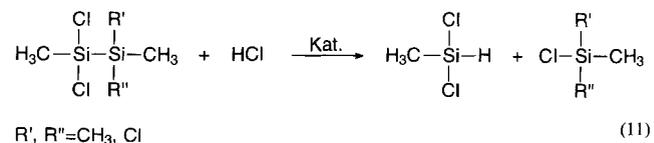
Eine erneute Insertion eines Silylens in die Si-Cl-Bindung am mittleren Si-Atom des Trisilans führt zum verzweigten Tetrasilan $\text{MeSi}(\text{SiCl}_2\text{Me})_2$, und weiteren, bereits beschriebenen Chlormethyloligosilanen [7b].

Wie die in der Tabelle 1 zusammengestellten Resultate ausweisen, korrelieren die katalytische Aktivität und die H_0 -Werte auf der jeweiligen Katalysatoroberfläche nicht miteinander.

Für die katalytische Wirksamkeit scheinen neben sterischen Faktoren vor allem die Donorstärke der Lewis-Base und ihre Fähigkeit zur Elektronenabgabe von entscheidender Bedeutung zu sein. Das erste Ionisierungspotential liegt bei den unfixierten katalytisch aktiven Verbindungen unter 8,5 eV [14]. Die Bildung des zum Disilan korrespondierenden stabilen Chlormethylmonosilans ist eine wesentliche Triebkraft für die Disproportionierung.

Spaltung der Disilane durch Chlorwasserstoff

Chlormethyl-disilane können mit Chlorwasserstoff bei 150–170 °C katalytisch zu Chlormethylsilanen gespalten werden.



Die für die Disproportionierung von Disilanen günstigen fixierten Phosphorylverbindungen sind unter diesen Bedingungen instabil, sie werden durch das HCl-Gas zerstört. Auf Kieselgel aufbrachte *N,N*-Dialkyl-3-aminopropyltrialkoxysilane, wie *N,N*-Diethyl-3-aminopropyltriethoxysilan, *N,N*-Diisobutyl- und *N,N*-Dipropyl-3-aminopropyltrimethoxysilan erweisen sich aber als geeignete heterogene Katalysatoren. In einem kontinuierlich betriebenen Laborreaktor resultieren bei

Dosierung eines 1,25-fachen HCl-Überschusses und bei Temperaturen oberhalb 170 °C stets Disilan-Umsätze von über 95%. Unterschiedliche Alkylgruppen der Aminofunktion des Katalysators ergeben keine Änderungen der Raum–Zeit-Ausbeute und der Zusammensetzung des entstehenden Monosilan-Gemisches.

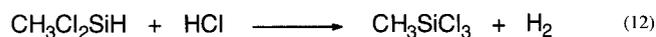
Beim Einsatz einer Disilanfraktion der Zusammensetzung: 1,8% Chlorpentamethylsilan, 3,6% 1,1-Dichlortetramethylsilan, 2,2% 1,2-Dichlortetramethylsilan, 23,6% 1,1,2-Trichlortrimethylsilan, 68,8% 1,1,2,2-Tetrachlordimethylsilan enthalten die den Reaktor verlassenden Produkte nur noch 0,8% der spaltbaren Disilane 1,1,2-Trichlortrimethylsilan und 1,1,2,2-Tetrachlordimethylsilan, neben einem Anteil von 10,0% unter den eingestellten Verfahrensbedingungen nicht spaltbaren Disilanen (Chlorpentamethylsilan, isomere Dichlortetramethylsilane). Das entspricht einem Umsatz von 99,0%.

Die Versuche unter Druck ergeben eine leichte Erhöhung der Ausbeute. Durch Drosseln des abgehenden Gasstromes am Reaktorboden wird ein Überdruck von 450 kPa im Reaktor eingestellt. Die am Reaktorboden abgenommenen und bei –72 °C kondensierten Reaktionsprodukte enthalten nur noch 0,6% der spaltbaren Disilane 1,1,2-Trichlortrimethylsilan und 1,1,2,2-Tetrachlordimethylsilan entsprechend einem Umsatz von 99,2%. Außer den 9,2% an unter den Verfahrensbedingungen nicht spaltbaren Disilanen lagen im Reaktionsgemisch 90,2% Monosilane vor. Die Tabelle 2 gibt vergleichend die Zusammensetzung der resultierenden Chlormethylsilane bei der Spaltung von destillierter Disilanfraktion mit HCl sowohl bei Normaldruck als auch bei Spaltung unter Druck (450 kPa) wieder.

Tab. 2 Vergleich der Zusammensetzung der Spaltprodukte der angegebenen Disilanfraktion in Reaktion (11)

Spaltprodukt	Gehalt [Ma%] bei Normaldruck	Gehalt [Ma%] bei 450 kPa
Dichlormethylsilan	27,5	5,8
Chlortrimethylsilan	1,3	1,8
Trichlormethylsilan	62,7	73,8
Dichlordimethylsilan	8,5	18,6

Mit erhöhtem Druck nimmt der Anteil an Dichlormethylsilan durch dessen Umsetzung mit HCl ab, der Trichlormethylsilan-Gehalt zu (Gl. 12).



Der dabei gebildete Wasserstoff konnte nachgewiesen werden.

Beschreibung der Versuche

¹H-, ¹³C-, ²⁹Si-NMR: Bruker MSL-300, Standard: TMS, Lösungsmittel CDCl₃,

Messungen der Oberflächengrößen: "Accelerated Surface Area and Porosimetry System ASAP 2010"

Darstellung fixierbarer Phosphorylverbindungen

In einem mit Argon gespülten 1,5-Liter-Sulfierkolben, der mit Innenthermometer, Überkopfrührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit Trockenrohr versehen ist, werden 300 ml getrocknetes Hexan als Lösungsmittel, 235 g (1,38 mol) Bis(dimethylamid)phosphorylchlorid und 150 g (1,48 mol) getrocknetes Triethylamin (Überschuß) vorgelegt.

Unter Rühren wird das Aminoalkyltrialkoxysilan (gemäß Tabelle 3) in einem Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Dabei bildet sich ein aus (C₂H₅)₃N × HCl bestehender weißer Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird bis zum Sieden erhitzt und 4 h unter Rückfluß gehalten. Nach dem Abkühlen wird das gebildete Triethylaminhydrochlorid unter Luftausschluß abfiltriert. Das Hexan sowie überschüssiges Triethylamin werden aus dem Filtrat im Vakuum (0,4 kPa, max. 50 °C) entfernt und die Verbindungen 5 und 6 durch Vakuumdestillation gereinigt.

Tab. 3 Ansatzgrößen und Ausbeuten bei der Darstellung der Verbindungen *N,N*-Bis[bis(dimethylamid)phosphoryl]-3-aminopropyltriethoxysilan (5), *N,N',N'*-Tris[bis(dimethylamid)phosphoryl]-3-(2-aminoethylamino)-propyltrimethoxysilan (6), *N,N',N'',N''*-Tetrakis[bis(dimethylamid)phosphoryl]-3-[2-(2-aminoethylamino)-ethylamino]-propyltriethoxysilan (7)

Amin	Ansatz	Ausbeute [%]
(C ₂ H ₅ O) ₃ Si(CH ₂) ₃ NH ₂	156 g (0,70 mol)	5: 70
(CH ₃ O) ₃ Si(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ NH ₂	105 g (0,47 mol)	6: 60
(C ₂ H ₅ O) ₃ Si(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₂ NH ₂	106 g (0,34 mol)	7: als Rohprodukt eingesetzt

N,N-Bis[bis(dimethylamid)phosphoryl]-3-aminopropyltriethoxysilan (5)

¹³C-NMR: δ = 7.25 ppm (Si–CH₂), 17.77 (O–CH₂–CH₃), 25.06 (CH₂–CH₂–CH₂), 36.40 (CH₃–N), 43.13 (N–CH₂), 57.8 (O–CH₂). –²⁹Si-NMR: δ = –45.18 ppm (C₆D₆).

N,N',N'-Tris[bis(dimethylamid)phosphoryl]-3-(2-aminoethylamino)-propyltrimethoxysilan (6)

¹³C-NMR: δ = 6.59 ppm (Si–CH₂), 21.81 (CH₂–CH₂–CH₂), 36.48 (CH₃–N), 43.48, 44.76, 47.20 (N–CH₂), 50.30 (O–CH₃). –²⁹Si-NMR: δ = –42.97 ppm.

Darstellung fixierbarer N-Heterocyclen

3,5-Dimethyl-1-[(2-triethoxysilyl)ethyl]-1H-pyrazol (8)

Nach dem Zusammengeben von 19,2 g (0,20 mol) 3,5-Dimethylpyrazol mit 45,7 g (0,24 mol) Vinyltriethoxysilan und 50 mg Lithiumpulver wird das Reaktionsgemisch solange unter Rückfluß erhitzt (10 Stunden), bis die Temperatur mit fort-

schreitender Reaktion auf 210 °C gestiegen ist. Aus dem dunkelbraunen Gemisch werden im Vakuum das überschüssige Vinyltriethoxysilan sowie nicht umgesetztes 3,5-Dimethylpyrazol (*Kp.* 115 °C/0,67 kPa) abdestilliert. Die Verbindung **8** wird aus dem Rückstand durch Vakuumdestillation gewonnen. *Kp.* 149–151 °C/0,93 kPa, n_D^{20} 1,4502; Ausbeute 36,6 g (64% d. Th.). – ¹H-NMR: δ = 0.54 ppm (t, Si–CH₂), 0.60 (t, 3 O–CH₂–CH₃), 1.55 (s, CH₃ Ring), 1.56 (s, CH₃ Ring), 3.19 (q, 3 O–CH₂), 3.39 (t, N–CH₂), 5.07 (s, 1 C–H Ring). – ¹³C-NMR: δ = 9.15 ppm (CH₃ Ring), 11.82 (Si–CH₂), 11.90 (CH₃ Ring), 16.79 (O–CH₂–CH₃), 42.19 (N–CH₂), 56.87 (O–CH₂), 103.17 (C-4), 136.00 (C-5), 145.03 (C-3). – ²⁹Si-NMR: δ = –49.54 ppm.

1-[2-(Triethoxysilyl)ethyl]-1H-benzimidazol (9)

23,6 g (0,20 mol) Benzimidazol und 45,7 g (0,24 mol) Vinyltriethoxysilan werden in Gegenwart von 0,1 g Lithiumpulver unter Rückfluß erhitzt (37 Stunden), bis die Temperatur mit fortschreitender Reaktion auf 192 °C gestiegen ist. Es entsteht eine dunkelbraune Flüssigkeit, die einer Vakuumdestillation unterworfen wird. *Kp.* 160–168 °C/0,25 kPa, n_D^{20} 1,5060; Ausbeute 23,3 g (38% d. Th.). – ¹H-NMR: δ = 1.04 ppm (t, 3 O–CH₂–CH₃), 1.11 (t, Si–CH₂), 3.64 (q, 3 O–CH₂), 4.06 (t, N–CH₂), 7.06–7.74 (m, 5 C–H Ring). – ¹³C-NMR: δ = 12.40 ppm (Si–CH₂), 17.68 (O–CH₂–CH₃), 39.86 (N–CH₂), 58.06 (O–CH₂), 109.14 (C-7), 119.66 (C-4), 121.32 (C-5), 122.07 (C-6), 133.06 (C-7a), 142.08 (C-2), 143.57 (C-3a). – ²⁹Si-NMR: δ = –50.39 ppm. Die Verbindungen **8** und **9** stellen gelbliche, leicht viskose Flüssigkeiten dar, die sich gut in den üblichen Lösungsmitteln lösen und thermisch bis 200–220 °C stabil sind [10].

Fixierung auf granuliertem Kieselgel

Das verwendete Silicagel besitzt folgende für die Fixierung relevante Eigenschaften:

- Korngröße des granulierten Trägers: 2–6 mm
- spezifische Oberfläche: 387 m²/g
- Gesamtporenvolumen: 0,72 cm³/g
- durchschnittlicher Porendurchmesser: 10,7 nm
- Konzentration an oberflächenständigen Silanolgruppen: 3,8 ± 0,1 ≡SiOH/nm² (alkalische Titration gemäß [15])
- Acidität H₀ des getrockneten Trägers: 0,4 < H₀ < 1,5 (Adsorption von geeigneten Indikator-Azofarbstoffen [16])

Das zu den folgenden Synthesen verwendete Toluol wird mit Natrium/Benzophenon getrocknet.

150 g granuliertes Kieselgel werden bei 250 °C (0,1 kPa) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In einem mit Argon gespülten 1,5-Liter-Sulfierkolben, der mit einem Rückflußkühler (Trockenrohr) und Innenthermometer versehen ist, werden 150 g des getrockneten Kieselgels und 200 ml Toluol vorgelegt (für Verbindung **2**: 176 g (1,03 mol); **5**: 210 g (0,43 mol); **6**: 96 g (0,15 mol); **8**: 15 g (52 mmol); **9**: 13 g (42 mmol) zuge tropft. Die Fixierung der *N,N*-Dialkyl-3-aminopropyltri-alkoxysilane für die heterogenkatalysierte Spaltung der Disilane mit HCl erfolgt analog. Die Reaktion ist schwach exotherm. Anschließend wird langsam bis zum Sieden erwärmt und das Reaktionsgemisch 6 Stunden unter Rückfluß gehalten. Nach dem Abkühlen wird vom Feststoff dekantiert und

dieser mehrmals mit trockenem Toluol gewaschen. Der Katalysator wird sechs Stunden im Vakuum (0,2 kPa) getrocknet und die präparierten Silicagele im Exsiccator über P₄O₁₀ aufbewahrt.

Silanisierung von SiOH-Gruppen des mit BDAPC umgesetzten Kieselgels

50 g des mit Bis(dimethylamid)phosphoryl-Gruppen beladenen Kieselgels in 100 ml Toluol werden vorgelegt und 54,3 g (0,5 mol) Trimethylchlorsilan zuge tropft, das Reaktionsgemisch bis zum Sieden erhitzt und 4 Stunden unter Rückfluß gehalten. Nach dem Abkühlen wird vom Feststoff dekantiert. Der Katalysator wird mehrmals mit getrocknetem Toluol gewaschen und 6 Stunden unter Vakuum (0,1 kPa) getrocknet.

Heterogen katalysierte Disproportionierung von Chlormethylsilanen

Auf einen 500 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Thermostelement und Inertgaseinleitung wird eine (10 × 50 cm) Füllkörperkolonne aufgesetzt, die mit 10 g Katalysator, gemischt mit Raschigringen, befüllt ist. Ihr oberer Teil ist mit einer Ketylbrücke verbunden, die einen Rückflußkühler trägt und mit einem Hahn zur Abnahme der gebildeten Chlormethylsilane versehen ist.

150 g Chlormethylsilangemisch werden vorgelegt und zum Sieden gebracht (*Kp.* 150–160 °C). Am Kontakt kondensierten die Disilane auf der Katalysatoroberfläche (Reaktionstemperatur ca. 125–130 °C). Der Beginn der Reaktion ist an einer Blasenbildung an der Katalysatoroberfläche, hervorgerufen durch die gebildeten Chlormethylsilane (*Kp.* 64–72 °C), zu erkennen.

Das Reaktionssystem wird 30 min unter Rückfluß gehalten. Dabei erniedrigt sich die Sumpftemperatur auf Grund der „Verdünnung“ mit Chlormethylsilanen auf 90–110 °C. Anschließend wird der Rückfluß durch kontinuierliche Abführung von Chlormethylsilanen verringert. Simultan erhöht sich die Sumpftemperatur mit abnehmendem Gehalt an Chlormethylsilanen und der Anreicherung von Chlormethyloligosilanen auf 180 °C.

Heterogen katalysierte Spaltung von Chlormethylsilanen mit Chlorwasserstoff

Die Versuche wurden in einem speziell angefertigten Laborreaktor, dessen Aufbau aus der Abbildung 1 hervorgeht, durchgeführt.

Das emaillierte Reaktorrohr (Nennweite 40, Länge 290 mm) ist mit Stahlplatten, die ein Schutzrohr (von oben) zur Aufnahme eines Widerstandsthermometers (TI) (siehe Abbildung 1) besitzen, abgeschlossen. Das Schutzrohr ist zur besseren Wärmeübertragung mit Siliconöl gefüllt. Durch diese Anordnung ist es möglich, die Temperatur in verschiedenen Höhen des Reaktorinnern zu messen. Die Anschlüsse 1–4 (siehe Abbildung 1) werden als Stahlrohr der Dimension 6 × 8 mm mit Feinnadelventilen versehen und durch die Deckplatten des Reaktors geführt. Auf einem der oberen Anschlüsse (wahlweise Anschluß 1–3) wird ein Manometer (PI) angebracht. Das Thermometerschutzrohr ist PTFE-ummantelt. Die Apparatur hat ein Innenvolumen von 301 ml und ist in zwei getrennten Heizzonen (oberer Teil des Rohres und Reaktorkopf;

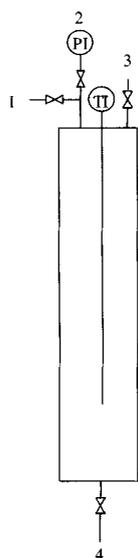


Abb. 1 Laborreaktor zur Spaltung von Chlormethyldisilanen mit Chlorwasserstoff

unterer Teil des Rohres) von außen geregelt beheizbar. Zur Dosierung wird eine Membrandosierpumpe (0–690 ml/h, bei max. 1,6 MPa Gegendruck) für die flüssigen Reaktanden benutzt. Zur Kontrolle der Gaszu- und -abführungen werden druckfeste Rotameter vor und nach der Apparatur eingesetzt. Diese erlauben die Kontrolle der Einstellung eines konstanten Gasvolumenstromes bzw. eines konstanten Druckes in der Apparatur mittels der Feinnadelventile. Alle Rotameter sind druck- und gasabhängig zu eichen. Die am Reaktorboden (Anschluß 4) abgenommenen und bei $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$ kondensierten Reaktionsprodukte werden gaschromatographisch identifiziert. Die Laborapparatur wird mit 200 g Katalysator gefüllt. Der Reaktor und die Zuleitungen für Chlorwasserstoff und Chlormethyldisilane werden auf $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperiert. Durch separate Anschlüsse erfolgt von oben die Dosierung des Chlorwasserstoffs (Anschluß 1) und der Disilanfraktion (Anschluß 3).

Wir bedanken uns bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung sowie beim Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Chemikalien.

Literatur

- [1] a) A. R. Gilbert, G. D. Cooper, U.S. Pat. 2842580 (1955), b) R. H. Baney, J. H. Gaul, T. K. Hilty, *Organomet.* **2** (1983) 859

- [2] a) J. Urenovitch, R. Pejic, A. G. McDiarmid, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5563; b) G. D. Cooper, A. R. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 5042
- [3] a) R. Calas, N. Duffaut, R. R. Puthet, *Fr. Pat.* 1507272 (1966); b) R. Calas, J. Dunogues, G. Deleris, N. Duffaut, *J. Organomet. Chem.* **225** (1982) 117
- [4] a) R. F. Trandell, G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40** (1978) 1305; b) G. D. Cooper, A. R. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 5042
- [5] a) E. Hengge, W. Kalchauer, *Monatsh. Chem.* **121** (1990) 793; b) J. V. Urenovitch, A. G. McDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3372
- [6] E. Brendler, G. Roewer, DE 4304256.2 (1993); *Chem. Abstr.* **121** (1994) 256035m
- [7] a) F. Babonneau, R. Richter, C. Bonhomme, J. Maquet, G. Roewer, *J. Chim. Phys.* **92** (1995) 1745; b) U. Herzog, R. Richter, E. Brendler, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **507** (1996) 221
- [8] R. Richter, G. Roewer, U. Böhme, K. Busch, F. Babonneau, H.-P. Martin, E. Müller, *Applied Organomet. Chem.* **10** (1996) (in print)
- [9] F. Babonneau, J. Maquet, C. Bonhomme, R. Richter, G. Roewer, D. Bahloul, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1415
- [10] V. D. Scheludiakov, N. A. Viktorov, G. V. Rjasin, V. F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.* **42** (1972) 364
- [11] R. Lehnert, M. Höppner, H. Kelling, *Z. anorg. allg. Chem.* **591** (1990) 209
- [12] N. Auner, R. Probst, F. Hahn, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **459** (1993) 25
- [13] D. Kummer, H. Köster, *Angew. Chem.* **81** (1969) 897
- [14] a) V. K. Turtschanikov, K. B. Petruschenko, A. I. Vokin, A. F. Jermikov, L. A. Jeskova, L. V. Baikalova, J. S. Domnina, *Zh. Org. Khim.* **25** (1989) 1138; b) A. M. Koulkes-Pujo, L. Gilles, B. Lesigne, J. Sutton, *J. Chem. Soc. (Chem. Commun.)* **1974**, 71
- [15] a) G. W. Sears, *Anal. Chem.* **28** (1956) 1981; b) W. M. Heston, R. K. Iler, G. W. Sears, *J. Phys. Chem.* **64** (1960) 147
- [16] a) T. Yamanaka, K. Tanabe, *J. Phys. Chem.* **79** (1975) 2409; b) C. Walling *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 1164; c) H. A. Benesi, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 5490; d) W. F. Kladnig, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 765

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. G. Roewer
Technische Universität Bergakademie Freiberg
Institut für Anorganische Chemie
Leipziger Str. 29
D-09596 Freiberg/Sachs.