

## Die direkte Synthese der Organohalogensilane

VON V. BAŽANT, J. JOKLÍK UND J. RATHOUSKÝ<sup>[\*]</sup>

*Die direkte Synthese der Organohalogensilane, besonders der Methyl- und Phenylchlor-silane, ist der grundlegende Prozeß zur Herstellung der für die Siliconpolymeren benötigten monomeren Verbindungen. Bei dieser komplexen heterogenen katalytischen Reaktion tritt eine gasförmige Komponente (das Organohalogenid) mit zwei festen Komponenten (Silicium und Kupfer), deren Mengenverhältnis sich während des Reaktionsablaufes ändert, in Wechselwirkung. Der Mechanismus der Direktsynthese wurde bisher nicht eindeutig geklärt. Der zuerst vorgeschlagene radikalische Mechanismus setzt die Bildung freier organischer Radikale voraus. Der später eingeführte Chemisorptions-Mechanismus postuliert hingegen die dissoziative Adsorption des organischen Halogenids am Silicium-Kupfer-Doppelzentrum. Die bisher erhaltenen Resultate deuten darauf hin, daß dem Chemisorptions-Mechanismus entscheidende Bedeutung zukommt, jedoch ist die gleichzeitige Wirkung beider Mechanismen nicht auszuschließen.*

### 1. Einleitung

Der Schwerpunkt moderner Verfahren zur Herstellung technisch wichtiger Organosilicium-Verbindungen ist die direkte Synthese einfacher Organohalogensilane als Ausgangsprodukte für Polymerisationsreaktionen. Diese direkte Synthese wurde 1940 von Rochow<sup>[1,2]</sup> und, unabhängig von ihm, etwas später von Müller<sup>[3]</sup> und James<sup>[4]</sup> entdeckt. Der rasch zunehmende Bedarf an Siliconen intensivierte die Entwicklung dieser Methode, die technologisch und wirtschaftlich viel günstiger ist als die älteren, auf der Grignard-Synthese basierenden Verfahren. Die bei der Vergrößerung des Reaktors für die Direktsynthese auftretenden Schwierigkeiten und die außerordentlich schlechte Reproduzierbarkeit der aktiven Kontaktmasse machen jedoch noch weitere Verbesserungen notwendig. Das Interesse am Ausbau der Direktsynthese von Organohalogen-

silanen wird dokumentiert durch eine große Zahl von Publikationen und Patenten, über die Übersichtsarbeiten<sup>[5–7a]</sup> zusammenfassend informieren.

### 2. Reaktion mit Chlorwasserstoff

Als Vorläufer der direkten Synthese der Organochlorsilane kann man die Reaktion von Chlorwasserstoff mit Silicium ansehen, welche bereits im vorigen Jahrhundert bekannt war<sup>[8–10]</sup>. Es ist interessant, daß bereits damals in einigen Fällen Kupfer als Katalysator verwendet wurde, doch zum Unterschied von der direkten Synthese der Organochlorsilane verläuft diese Reaktion auch ohne Katalysator. Fischer und Wolf<sup>[11]</sup>

[\*] Prof. Dr. V. Bažant, Dr. J. Joklík und Dr. J. Rathouský  
Institut für theoretische Grundlagen der chemischen Technik,  
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften  
Prag-Suchdol 2 (Tschechoslowakei)

[1] E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. 67, 963 (1945).

[2] E. G. Rochow, US.-Pat. 2380995 (7. Aug. 1945), General Electric.

[3] R. Müller, Dt. Pat.-Anm. C 57411 (1942).

[4] W. R. James, Dissertation, Pennsylvania State College, 1944.

[5] V. Bažant, V. Chvalovský u. J. Rathouský: Organosilicon Compounds. Academic Press u. Tschechoslow. Akad. Wiss., Prag 1965, Bd. 1, S. 196.

[6] J. J. Zuckerman, Advances inorg. Chem. Radiochem. 6, 383 (1964).

[7] E. Bonitz, Angew. Chem. 78, 475 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 462 (1966).

[7a] R. J. H. Voorhoeve: Organohalosilanes, Precursors to Silicones. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1967.

[8] H. Buff u. F. Wöhler, Liebigs Ann. Chem. 104, 94 (1857).

[9] L. Gattermann, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 186 (1889).

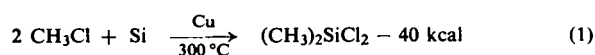
[10] C. Combes, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 122, 531 (1896).

[11] C. Fischer u. E. Wolf, Z. anorg. allg. Chem. 333, 46 (1964).

stellten Gleichungen auf, nach denen sich die Gleichgewichtszusammensetzung des Reaktionsgemisches in Abhängigkeit von Temperatur und Druck berechnen läßt. Der Kinetik dieser Reaktion wurden drei Arbeiten gewidmet [12–14].

### 3. Reaktion mit Methylchlorid

Die Methylchlorsilane [1,2] entstehen aus Methylchlorid und Silicium unter Kupferkatalyse bei etwa 300 °C. Stöchiometrisch sollte bloß Dimethyldichlorsilan gebildet werden:



Bei der Reaktionstemperatur tritt aber teilweise Pyrolyse der Methylgruppen auf, und es entsteht ein Gemisch siliciumhaltiger Produkte, in welchen in der Gesamtbilanz mehr Chloratome als Methylgruppen an Silicium gebunden sind. Neben Dimethyldichlorsilan entsteht als zweites Hauptprodukt Methyltrichlorsilan und in geringerer Menge auch Trimethylchlorsilan, Methyldichlorsilan, Tetramethylsilan, Trichlorsilan und Tetrachlorsilan (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Hauptprodukte der direkten Methylchlorsilan-Synthese [18].

	Kp (°C)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	26,6
HSiCl <sub>3</sub>	31,8
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HSiCl	36,0
(CH <sub>3</sub> )HSiCl <sub>2</sub>	41,0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	57,7
SiCl <sub>4</sub>	57,6
CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	65,7
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	70,0

Die Trennung der Methylchlorsilane ist schwierig; einmal infolge der geringen Unterschiede ihrer Siedepunkte, zum anderen wegen des azeotropen Gemisches Trimethylchlorsilan/Tetrachlorsilan (1:1; Kp = 54,5 °C) [15]. Mit Ausnahme des azeotropen Gemisches lassen sich die Methylchlorsilane durch Destillation über eine Kolonne mit 60–100 theoretischen Böden fraktionieren [16, 17].

Das Reaktionsgemisch enthält außer den genannten Stoffen noch eine ganze Reihe von Nebenprodukten mit und ohne Silicium; *Rochow* [19] fand neben Dimethyldichlorsilan weitere 41 Verbindungen. 5–10 Gew.-% des Rohproduktes siedeten höher als (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>.

[12] I. Shiihara u. J. Iyoda, Bull. chem. Soc. Japan 32, 636 (1959).

[13] J. Joklik u. V. Bažant, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 29, 603 (1964).

[14] A. I. Gorbunow, A. P. Bjelyj, S. A. Golubzow u. N. S. Feldstejn, Vortrag beim internat. Symposium über siliciumorganische Chemie, Prag 1965, Wissensch. Mitt., S. 395.

[15] R. O. Sauer u. E. M. Hadsell, J. Amer. chem. Soc. 70, 4258 (1948).

[16] W. F. Gilliam, E. M. Hadsell, H. A. Liebhaufsky u. M. M. Sprung, J. Amer. chem. Soc. 73, 4252 (1951).

[17] A. E. Schubert u. C. E. Reed, US.-Pat. 2563351 (7. Aug. 1951), General Electric.

[18] V. Bažant, V. Chvalovský u. J. Rathouský: Organosilicon Compounds. Academic Press u. Tschechoslow. Akad. Wiss., Prag 1965, Bd. 2 (1).

[19] E. G. Rochow, J. chem. Educat. 43, 58 (1966).

(Kp = 70 °C). Dieser Anteil besteht im wesentlichen aus Verbindungen vom Typ ≡SiOSi≡, ≡SiSi≡ und ≡SiCH<sub>2</sub>Si≡ (einige wurden identifiziert [20, 21] und sind in Tabelle 2 aufgeführt). An nichtsiliciumhaltigen

Tabelle 2. Einige Si-haltige Nebenprodukte der direkten Methylchlorsilan-Synthese mit Kp > 70 °C [21].

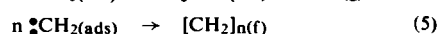
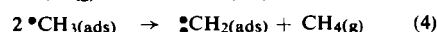
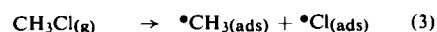
	Kp (°C/Torr)
(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )SiCl <sub>2</sub>	101/749
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SiCl <sub>3</sub>	97,9
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> HSiCl	100,5
(CH <sub>3</sub> )(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )SiCl <sub>2</sub>	119/737
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SiCl <sub>3</sub>	122/740
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ClSi—O—SiCl(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	139/739
(CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> Si—O—SiCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )	138/760
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ClSi—O—SiCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )	142/739
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ClSi—O—SiCl <sub>3</sub>	147/735
(CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> Si—SiCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )	158/760
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si—SiCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ClSi—SiCl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	181/744
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ClSi—SiCl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	187/731
(CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> Si—CH <sub>2</sub> —SiCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )	187/734
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ClSi—CH <sub>2</sub> —SiCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )	189–192
(CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> Si—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —SiCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )	209/746

Verbindungen entstehen bei der direkten Synthese der Methylchlorsilane Wasserstoff, Methan, Äthan und Äthylen [22], ferner 2- und 3-Methylpentan, 2- und 3-Methylhexan [23] sowie andere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe [24].

Bisher herrschte die Ansicht vor, daß der durch Zersetzung der freien Methylradikale gebildete Kohlenstoff die wesentliche Komponente der nichtflüchtigen Reaktionsprodukte ist, welche sich an der Kontaktmasse ablagnern.



In letzter Zeit wurde aber festgestellt [25], daß es sich überwiegend um Polymethylene handelt, die sich durch Wechselwirkung der an der Oberfläche der Kontaktmasse adsorbierten Methylradikale bilden:



Trotz ihres komplizierten Ablaufes kann man die Direktsynthese der Methylchlorsilane durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen sehr selektiv führen und im flüssigen Kondensat 70–90 % Dimethyldichlorsilan erhalten [26, 27]. Die optimale Temperatur richtet sich nach der Aktivität der Kontaktmasse und variiert zwischen 250 und 380 °C. Allgemein nimmt

[20] M. Kumada u. A. Habuchi, J. Inst. Polytechn., Osaka City Univ., Ser. C 3, 65 (1952); Chem. Abstr. 48, 9907 (1954).

[21] J. Čermák u. J. Franc, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 30, 3278 (1965).

[22] K. Setínek, V. Bažant u. F. Šorm, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 22, 1192 (1957).

[23] R. O. Sauer, W. J. Schreiber u. E. M. Hadsell, J. Amer. chem. Soc. 70, 4254 (1948).

[24] P. J. Launer, J. chem. Engng. Data 11, 621 (1966).

[25] F. Još, D. Tomanová, J. Joklik, Z. Pelzbauer u. V. Bažant, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 32, 2310 (1967).

[26] J. Joklik u. V. Bažant, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 26, 417 (1961).

[27] R. J. H. Voorhoeve, B. J. H. Geertsema u. J. C. Vlugter, J. Catalysis 4, 43 (1965).

mit der Temperatur die Zersetzung der Methylgruppen zu<sup>[22]</sup>, und die Produkte werden in ihrer Gesamtheit chlorreicher. Das ist in wirtschaftlicher Hinsicht ungünstig, da Methyltrichlorsilan weniger erwünscht ist als Dimethyldichlorsilan. Diesen Einfluß höherer Temperatur kann man bis zu einem gewissen Grad durch höhere Strömungsgeschwindigkeit des Methylchlorids kompensieren. Da die Reaktionsgeschwindigkeit dem Methylchlorid-Partialdruck proportional ist, ist Drucksteigerung vorteilhaft; der Optimaldruck<sup>[28]</sup> liegt zwischen 5 und 7 atm. Die Reaktion des Methylchlorids mit Silicium ist stark exotherm<sup>[29]</sup>, weshalb für gute Wärmeabführung gesorgt werden muß.

Das Methylchlorid kann je nach Herstellungsweise verschiedene Verunreinigungen enthalten (Wasser, Methanol, Dimethyläther, Dichlormethan, Vinylchlorid u.a.), die in den meisten Fällen störend wirken<sup>[30, 31]</sup>. Die katalytische Aktivität des eingesetzten Kupfers ist sehr abhängig von seiner Oberfläche. Am besten bewährte sich in der Stampfe oder Kugelmühle pulverisiertes Kupfer, dessen Kristallgitter stark fehlgeordnet ist. Auch Zementkupfer ist brauchbar, hingegen erwies sich Elektrolytkupfer als weniger geeignet. Während man Methylchlorid und Kupfer mit reproduzierbaren Eigenschaften herstellen kann, hängen die Eigenschaften des Siliciums nicht nur von der chemischen Zusammensetzung ab, sondern auch von der Phasenstruktur, welche die Reaktionsgeschwindigkeit und die Produktzusammensetzung stark beeinflusst. Im heterogenen System reagiert Silicium mit Methylchlorid infolge der oxidischen Passivität der Oberfläche ziemlich träge<sup>[7]</sup>.

Bei der Direktsynthese der Methylchlorsilane wird üblicherweise eine Kontaktmasse aus 90 Gew.-% Si und 10 Gew.-% Cu verwendet. Diese Kontaktmasse kann z.B. durch Verpressen von pulverisiertem Silicium und Kupfer zu Tabletten und anschließende Sinterung in Wasserstoffatmosphäre bei Temperaturen <1083 °C erzeugt werden<sup>[32]</sup>. In einem anderen Verfahren wird als Bindemittel für Silicium und Kupfer Wasserglas<sup>[33]</sup> oder hydrolysiertes Äthylsilicat<sup>[34]</sup> benutzt. Nachteilig bei diesen geformten Kontaktmassen ist die schlechte Wärmeabführung, und so wird in der technischen Praxis bloß eine mechanische Si-Cu-Mischung oder eine feingepulverte Si-Cu-Legierung eingesetzt.

Eine fast unübersehbare Zahl von Arbeiten befaßt sich mit dem Zusatz einiger Metalle oder Salze zur

Kontaktmasse, um sowohl die Reproduzierbarkeit des Synthesablaufes zu verbessern als auch die Ausbeute an einer der bei der Reaktion entstehenden Verbindungen zu erhöhen.

Zusätze von Al, Zn oder Mg<sup>[35]</sup> erhöhen den Trimethylchlorsilan-Gehalt im Reaktionsprodukt von 3 auf 10 %. Andererseits steigern Zn in kleiner Menge (< 0,5 %) und Zn-Halogenide den Anteil von Dimethyldichlorsilan<sup>[36]</sup>. Golubzow und Mitarbeiter<sup>[37, 38]</sup> fanden, daß Sb bis zu einer bestimmten niedrigen Konzentration ein Aktivator ist, in höherer Konzentration aber den Katalysator vergiftet. Als Aktivatoren wirken auch As, ZnCl<sub>2</sub> sowie P in Gegenwart von Sb, als Inhibitoren P, Pb, S, Be, Bi und Ti. Dvořák, Šnobl und Čermák<sup>[39]</sup> betonen den günstigen Einfluß von Mg (< 1 %) auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Dimethyldichlorsilan-Gehalt. Rossmý<sup>[40]</sup> untersuchte die Wirksamkeit verschiedener Elektronen-Donatoren und -Akzeptoren in dotiertem Halbleitersilicium; nach seiner Ansicht begünstigen die Elemente der V. Hauptgruppe des Periodensystems die Bildung von Methyltrichlorsilan, In und Zn hingegen diejenige von Dimethyldichlorsilan.

Um die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes zu beeinflussen, wurde auch der Effekt der Beimischung verschiedener Gase (Stickstoff<sup>[41]</sup>, Wasserstoff<sup>[42]</sup>, Chlor<sup>[43]</sup> und Chlorwasserstoff<sup>[44, 45]</sup>) zum Methylchlorid untersucht. Bedeutung hat Wasserstoffzusatz für die Erhöhung der Methylchlorsilan-Ausbeute<sup>[42]</sup>; eine äquimolare Wasserstoff-Methylchlorid-Mischung ergibt bei 390 °C ein Produkt mit 15–17 % Methylchlorsilan anstatt des üblichen Gehaltes von 1–2 %. Zugabe von Chlorwasserstoff erhöht die Anteile von Methyltrichlorsilan<sup>[41, 42]</sup> und Methylchlorsilan<sup>[45–47]</sup> im Endprodukt.

Der Kinetik der direkten Methylchlorsilan-Synthese wurde verhältnismäßig geringe Aufmerksamkeit gewidmet<sup>[39, 48–51]</sup>. Nach Joklik, Kraus und Bažant<sup>[48]</sup>,

[28] M. Kadlec, M. Kraus u. V. Bažant, Collect. czechoslov. chem. Commun. 26, 436 (1961).

[29] J. Habal u. I. Klumpar, Chem. Průmysl 14, 124 (1964); Chem. Abstr. 60, 14139 (1964).

[30] N. P. Lobussewitsch, I. W. Trofimowa, K. A. Andrianow u. S. A. Golubzow, Ž. prikl. Chim. 37, 1148 (1964); Chem. Abstr. 61, 5682 (1964).

[31] N. P. Lobussewitsch, I. W. Trofimowa, K. A. Andrianow u. S. A. Golubzow, Ž. prikl. Chim. 38, 1884, 1887, 2882, 2886 (1965); Chem. Abstr. 63, 13305 (1965); 64, 9754, 9755 (1966).

[32] E. G. Rochow u. W. I. Patnode, US.-Pat. 2380996 (7. Aug. 1945), General Electric.

[33] I. W. Trofimowa, S. A. Golubzow u. M. A. Lusganowa, UdSSR-Pat. 124436 (12. Dez. 1959); Chem. Abstr. 54, 10861 (1960).

[34] V. Bažant u. J. Rathouský, Tschechoslow. Pat. 90675 (15. Juni 1959); Chem. Abstr. 54, 23127 (1960).

[35] D. T. Hurd, US.-Pat. 2427605 (16. Sept. 1947), General Electric.

[36] W. F. Gilliam, US.-Pat. 2464033 (8. März 1949), General Electric.

[37] N. P. Lobussewitsch, I. W. Trofimowa, S. A. Golubzow, K. A. Andrianow, D. I. Lajner u. L. A. Malyschewa, Ž. obšč. Chim. 34, 2706 (1964); Chem. Abstr. 61, 14702 (1964).

[38] N. P. Lobussewitsch, S. A. Golubzow, D. I. Lajner, L. A. Malyschewa u. I. W. Trofimowa, Ž. obšč. Chim. 36, 345 (1966); Chem. Abstr. 64, 15912 (1966).

[39] M. Dvořák, D. Šnobl u. J. Čermák, unveröffentlicht.

[40] G. Rossmý, Vortrag beim internat. Symposium über siliciumorganische Chemie, Prag 1965, Wissensch. Mitt. S. 376.

[41] M. M. Sprung u. W. F. Gilliam, US.-Pat. 2380999 (7. Aug. 1945), General Electric.

[42] M. M. Sprung u. W. F. Gilliam, US.-Pat. 2380998 (7. Aug. 1945), General Electric.

[43] D. T. Hurd, US.-Pat. 2466429 (5. April 1949), General Electric.

[44] E. G. Rochow, US.-Pat. 2483373 (27. Sept. 1949), General Electric.

[45] A. J. Barry u. L. De Pree, US.-Pat. 2488487 (15. Nov. 1949), Dow Chemical.

[46] B. Lengyel u. B. Csákvári, Acta chim. Acad. Sci. hung. 39, 27 (1963).

[47] J. Joklik u. V. Bažant, Collect. czechoslov. chem. Commun. 29, 834 (1964).

[48] J. Joklik, M. Kraus u. V. Bažant, Collect. czechoslov. chem. Commun. 26, 427 (1961).

[49] M. Kadlec, M. Kraus u. V. Bažant, Collect. czechoslov. chem. Commun. 26, 436 (1961).

[50] Y. Murata, Chem. Engng. (Tokyo) 28, 933 (1964).

[51] R. J. H. Voorhoeve, Dissertation, Technische Hochschule Delft, 1964.

die die Reaktion von Methylchlorid mit Silicium und Kupfer als heterogen katalysierte Reaktion in einem geschlossenen System bis zum Druck von 1000 Torr untersuchten, läßt sich die Kinetik dieser Umsetzung durch die von *Hougen und Watson* [52] abgeleitete allgemeine Beziehung

$$r = \frac{k K_{\text{APA}}}{[1 + \sqrt{K_{\text{APA}} + K_{\text{RPR}}}]^2} \quad (6)$$

erfassen. In dieser Gleichung bedeutet  $r$  die Reaktionsgeschwindigkeit (d.h. die Zahl der Methylchloridmoleküle, die pro kg Kontaktmasse in der Stunde reagieren),  $k$  die Geschwindigkeitskonstante,  $K_A$  den Gleichgewichtsadsorptionskoeffizienten von Methylchlorid,  $K_R$  den Gleichgewichtsadsorptionskoeffizienten von Dimethyldichlorsilan,  $p_A$  den Methylchlorid-Partialdruck und  $p_R$  den Dimethyldichlorsilan-Partialdruck. Es kommt so zum Ausdruck, daß die Adsorption des Methylchlorids unter Dissoziation verläuft und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Oberflächenreaktion ist. Auch für die Reaktion von Methylbromid mit Silicium wurde eine entsprechende Beziehung abgeleitet [53]. Gleichung (6), die für Drucke bis 1,3 atm berechnet wurde, ist in einem Fall [49] auf die Reaktion im strömenden System bis 9 atm und in einem zweiten Fall [51] sogar bis 41 atm mit Erfolg angewendet worden. In letzter Zeit bestimmten *Dvořák und Čermák* die Reaktionsgeschwindigkeit des Methylchlorids mit einer Si-Cu-Legierung im Durchflußreaktor [39] und gelangten im wesentlichen zu gleichen Resultaten.

#### 4. Reaktion mit Äthylchlorid und höheren Alkylhalogeniden

Äthylchlorid [1, 2, 54–59] reagiert mit Silicium in Gegenwart von Kupfer leichter als Methylchlorid, doch ist die Selektivität der Reaktion hinsichtlich der Bildung des difunktionellen Dialkyldichlorsilans geringer. Außer Diäthylchlorid und Äthyltrichlorsilan entsteht ein erheblicher Prozentsatz Äthylchlorid; die Hauptprodukte der direkten Äthylchlorid-Synthese sind in Tabelle 3 aufgeführt. Neben diesen Ver-

bindungen entstehen noch andere (siehe Tabelle 4) mit einem höheren Siedepunkt als Tetraäthylsilan [60, 61]. Nach *Krylov et al.* [54] ist die Bildung von Äthylchlorid eine Reaktion erster Ordnung (Aktivierungs-

Tabelle 3. Hauptprodukte der direkten Äthylchlorid-Synthese [18].

	Kp (°C)
HSiCl <sub>3</sub>	31,8
SiCl <sub>4</sub>	57,6
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> HSiCl <sub>2</sub>	74,8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SiCl <sub>3</sub>	97,9
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> HSiCl	99,7
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	129,0
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	143,5
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Si	154,0

Tabelle 4. Einige Si-haltige Nebenprodukte der direkten Äthylchlorid-Synthese mit Kp > 154 °C [61].

	Kp (°C/Torr)
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	172/730
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl <sub>2</sub> Si-O-SiCl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	186/726
(H)Cl <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -SiCl <sub>3</sub>	189/742
Cl <sub>3</sub> Si-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -SiCl <sub>3</sub>	201/745
[Cl <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	219/740
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -SiCl <sub>3</sub>	226–227/730
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -SiCl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	248–249/730

energie 22 kcal/mol); die Kinetik in Bezug auf den Reaktionsmechanismus wurde von *Bažant und Kraus* untersucht [57].

Weniger Aufmerksamkeit wurde der Reaktion höherer Alkylchloride entgegengebracht. Mit wachsender Kettenlänge des organischen Restes nimmt der Dialkyldichlorsilan-Gehalt im Reaktionsprodukt rasch ab und der Anteil von Alkyldichlorsilan, Alkyltrichlorsilan, Tetrachlorsilan und Trichlorsilan steigt. Untersucht wurden die Reaktionen des Propyl- und Isopropylchlorids [62] sowie des Butyl- und Isobutylchlorids [63].

Bei den ungesättigten aliphatischen Halogeniden kommt die größte Bedeutung der Reaktion des Vinylchlorids mit Silicium zu. Diese Reaktion verläuft aber in Gegenwart von Cu nur sehr träge [64], und deshalb wurde nach anderen Katalysatoren gesucht – wie Mg, Sn [65] oder Ni [66, 67] – von denen sich Ni am besten bewährte. Zum Unterschied von Vinylchlorid reagiert Allylchlorid leicht mit Silicium [64].

[52] O. A. Hougen u. K. M. Watson, Ind. Engng. Chem. 35, 529 (1943).

[53] J. Joklik, M. Kraus u. V. Bažant, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 27, 974 (1962).

[54] W. D. Krylov, Ja. I. Wabel, Ju. N. Jefremow, A. M. Klenina u. S. L. Leltschuk, Ž. fiz. Chim. 33, 1594 (1959); Chem. Abstr. 54, 8252 (1960).

[55] K. A. Andrianow, S. A. Golubow, I. W. Trofimowa, A. S. Denissowa u. R. A. Turetzkaja, Doklady Akad. Nauk SSSR 108, 465 (1956); Chem. Abstr. 51, 1026 (1957).

[56] K. A. Krylov, S. A. Golubow, I. W. Trofimowa, R. A. Turetzkaja u. W. D. Krylov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1958, 157; Chem. Abstr. 52, 12752 (1958).

[57] V. Bažant u. M. Kraus, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 26, 2028 (1961).

[58] S. A. Golubow, R. A. Turetzkaja, K. A. Andrianow, u. Ja. J. Wabel, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1963, 87; Chem. Abstr. 58, 12591 (1963).

[59] B. Csákvári, Acta chim. Acad. Sci. hung. 45, 31 (1965).

[60] K. A. Andrianow, S. A. Golubow u. A. A. Petrjakowa, Chim. Prom. 1958, 342; Chem. Abstr. 53, 10016 (1959).

[61] J. Joklik u. V. Bažant, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 30, 2928 (1965).

[62] Ju. G. Mamedajew u. L. S. Mustafajew, Doklady Akad. Nauk Azerbajdž. SSR 8, 132 (1952).

[63] A. D. Petrow, N. P. Smetankina u. G. I. Nikischin, Ž. prikl. Chim. 25, 2332 (1955); Chem. Abstr. 50, 9280 (1956).

[64] D. T. Hurd, J. Amer. chem. Soc. 67, 1813 (1945).

[65] C. O. Strother u. G. H. Wagner, US-Pat. 2532430 (5. Dez. 1950), Linde Air Products.

[66] M. F. Schostakowskij u. D. A. Kotschkin, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1954, 174; Chem. Abstr. 49, 6090 (1955).

[67] M. F. Schostakowskij, E. M. Sawitzkij, D. A. Kotschkin u. L. W. Musstowa, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1957, 1493; Chem. Abstr. 52, 7132 (1958).

## 5. Reaktion mit Polyhalogenparaffinen

Die Reaktionen des Siliciums mit organischen Halogeniden, deren Moleküle mehr als ein Halogenatom enthalten<sup>[68–82]</sup>, sind sehr kompliziert. Es wird eine große Zahl interessanter Verbindungen gebildet, die mit anderen Methoden nur schwer zugänglich sind<sup>[6,83]</sup>.

Aus dem Reaktionsverhalten mehrerer Chloralkyltrichlorsilane<sup>[84–89]</sup> schlossen Petrow und Mitarbeiter, daß Chloralkyltrichlorsilane nicht als Zwischenprodukte bei der Umsetzung von Dihalogenalkanen mit Silicium auftreten, da beide Halogenatome fast gleichzeitig reagieren. Der einzige Fall, in dem es gelang, das zweite C-Halogen zu erhalten, war die Reaktion von 1,3-Dichlor-2-buten<sup>[85]</sup> mit Silicium bei niedriger Temperatur unter Bildung von 3-Chlor-2-butenyl-trichlorsilan und 3-Chlor-2-butenyl-dichlorsilan; bei höherer Temperatur reagierte auch das am Kohlenstoffatom der Doppelbindung gebundene Chloratom.

## 6. Reaktion mit Arylhalogeniden

Phenylchlorsilane<sup>[2]</sup> sind nach den Methylchlorsilanen die wichtigsten Komponenten der im technischen Maßstab erzeugten polymeren Produkte.

Für die Reaktion mit Arylhalogenid wurde Silicium mit Katalysatoren (Ag, Cu, Fe, Ni, Pt oder Sb) als

[68] W. I. Patnode u. R. W. Schiessler, US.-Pat. 2381000 (7. Aug. 1945), General Electric.

[69] W. I. Patnode u. R. W. Schiessler, US.-Pat. 2381002 (7. Aug. 1945), General Electric.

[70] W. English, A. Taurins u. R. Nicholls, Canad. J. Chem. 30, 646 (1952).

[71] A. W. Toptschijew u. N. S. Nametkin, Doklady Akad. Nauk SSSR 93, 1045 (1953); Chem. Abstr. 48, 12671 (1954).

[72] S. I. Ssadychsade u. A. D. Petrow, Doklady Akad. Nauk SSSR 96, 765 (1954); Chem. Abstr. 49, 8790 (1955).

[73] A. D. Petrow, G. I. Nikischin, N. P. Smetankina u. Ju. P. Jegorow, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1955, 947; Chem. Abstr. 50, 9282 (1956).

[74] A. D. Petrow, S. I. Ssadychsade, E. A. Tschernyschew u. W. F. Mironow, Ž. obšč. Chim. 26, 1248 (1956); Chem. Abstr. 50, 14516 (1956).

[75] A. D. Petrow, S. I. Ssadychsade u. L. I. Zetlin, Doklady Akad. Nauk SSSR 107, 99 (1956); Chem. Abstr. 50, 13728 (1956).

[76] R. Müller u. H. Beyer, Chem. Ber. 92, 1018, 1957 (1959).

[77] M. F. Schostakowskij, D. A. Kotschkin u. L. W. Laine, Ž. prikl. Chim. 30, 1401 (1957); Chem. Abstr. 52, 2629 (1958).

[78] A. D. Petrow, N. P. Smetankina u. G. I. Nikischin, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1958, 1414; Chem. Abstr. 53, 8117 (1959).

[79] A. D. Petrow, G. I. Nikischin u. N. P. Smetankina, Ž. obšč. Chim. 28, 2085 (1958); Chem. Abstr. 53, 3038 (1959).

[80] R. Müller u. G. Seitz, Chem. Ber. 91, 22 (1958).

[81] D. A. Kotschkin, M. F. Schostakowskij u. L. W. Musstowa, Ž. prikl. Chim. 32, 1614 (1959); Chem. Abstr. 53, 19660 (1959).

[82] G. Fritz u. H. Tielking, Z. anorg. allg. Chem. 306, 39 (1960).

[83] V. Bažant, V. Chvalovský u. J. Rathouský: Organosilicon Compounds. Academic Press u. Tschechoslow. Akad. Wiss., Prag 1965, Bd. 1, S. 243.

[84] A. D. Petrow, S. I. Ssadychsade, V. A. Ponomarenko, B. A. Ssokolow u. Ju. P. Jegorow, Ž. obšč. Chim. 27, 2479 (1957); Chem. Abstr. 52, 7135 (1958).

[85] A. D. Petrow, S. I. Ssadychsade u. Ju. P. Jegorow, Izvest. Akad. Nauk Azerbajdž. SSR 1958, 123; Chem. Abstr. 53, 15954 (1959).

mechanisches Gemisch oder Legierung verwendet. Ag<sup>[90]</sup> bewirkt einen selektiveren Reaktionsverlauf als andere Katalysatoren (unter Selektivität versteht man, analog zur Synthese der Methylchlorsilane, eine möglichst hohe Ausbeute an Diaryldichlorsilan). Mit Cu wird durch höhere Reaktionsgeschwindigkeit eine größenordnungsmäßige Steigerung des Chlorbenzol-Durchsatzes bei hinreichendem Umsatz erzielt, wodurch auch die Reaktorkapazität zunimmt. Für die großtechnische Ausführung der direkten Synthese ist daher wohl Cu, trotz geringerer Selektivität, der einzige brauchbare Katalysator.

Falls nicht weitere Reaktionsaktivatoren zugesetzt werden, ist der Anteil der Nebenreaktionen dabei so erheblich, daß maximal nur etwa die Hälfte des reagierenden Chlorbenzols zur Bildung der Phenylchlorsilane genutzt wird. Eine Si–Cu-Legierung hat sich nicht bewährt, weil die intermetallische Verbindung Cu<sub>3</sub>Si sich bei Einwirkung von Chlorbenzol, zum Unterschied von Methylchlorid, nicht zersetzt. Aus diesem Grund wird vorzugsweise das mechanische Gemisch Si/Cu im Gewichtsverhältnis 7:3 bis 8:2 angewendet.

Im Industriemaßstab wird die Reaktion mit technischem Si ausgeführt, dessen wichtigste Nebenbestandteile Al und Fe sind. Die Anwesenheit von Al in der Kontaktmasse äußert sich charakteristisch durch stärkere Zersetzung des Chlorbenzols<sup>[91]</sup>, wobei hauptsächlich Benzol, Biphenyl und kohlenwasserstoffartige Produkte entstehen, die sich an der Kontaktmasse absetzen. Al fördert die Bildung von Diphenyldichlorsilan besonders im Anfangsstadium der Reaktion und verkürzt auch die Induktionsperiode, allerdings ist sein Einfluß auf den Ablauf der Phenylchlorsilan-Direktsynthese noch nicht vollumfänglich geklärt. Das bei der Reaktion gebildete Aluminiumchlorid bewirkt bei der Destillation des Reaktionsproduktes Zersetzung der Phenylchlorsilane. Deshalb wurde versucht, das Aluminiumchlorid komplex zu binden, z.B. in Form der nichtflüchtigen Additionsverbindung NaAlCl<sub>4</sub>, deren Tendenz zur Spaltung der Si-Phenyl-Bindung geringer ist<sup>[92]</sup>. Wie die Metallchloride kann auch die Kontaktoberfläche selbst durch Adsorption von Chloratomen<sup>[93]</sup> als Lewis-Säure wirken und die Si-Phenyl-Bindung angreifen. Zum Unterschied von Al ist die Gegenwart von Fe praktisch ohne Einfluß auf den Reaktionsablauf. Zusätze von Ni, Pt und Sb (10 %) haben sich als Katalysatoren nicht bewährt.

Da die direkte Synthese der Phenylchlorsilane aus Silicium und Chlorbenzol unter Kupferkatalyse wenig befriedigende Ausbeuten gab, versuchte man den Reaktionsverlauf durch Zusätze fester Komponenten zur Kontaktmasse oder flüchtiger Stoffe zum Chlorbenzol zu verbessern.

Es wurde festgestellt, daß Zn und Sn die Nebenreaktionen inhibieren und die Bildung von Diphenyldichlorsilan fördern; dagegen haben Pb oder Pb-Chlorid, Sb und Mg keine sonderliche Wirkung. Zusatz von SnCl<sub>4</sub> und von TiCl<sub>4</sub> steigert nicht die Menge der gebildeten Phenylchlorsilane, sondern hemmt sogar die günstige Wirkung von Sn und Zn; SiCl<sub>4</sub>

[86] R. Müller u. K. Schnurrbusch, Chem. Ber. 91, 1805 (1958).

[87] S. Munkelt u. R. Müller, Chem. Ber. 92, 1012 (1959).

[88] S. I. Ssadychsade u. A. D. Petrow, Ž. obšč. Chim. 29, 1079 (1959); Chem. Abstr. 54, 1267 (1960).

[89] R. Müller u. W. Müller, Chem. Ber. 96, 2894 (1963).

[90] E. G. Rochow u. W. F. Gilliam, J. Amer. chem. Soc. 67, 1772 (1945).

[91] J. Rathouský, O. Kruchňa u. V. Bažant, Collect. czechoslov. chem. Commun. 30, 862 (1965).

[92] W. A. Schwenker, US.-Pat. 2579341 (18. Dez. 1951), General Electric.

[93] V. Chvalovský u. V. Bažant, Chem. Průmysl 16, 207 (1966); Chem. Abstr. 65, 5478 (1966).

und  $\text{SiHCl}_3$  unterdrücken die Nebenreaktionen und unterstützen die Bildung besonders von Phenyltrichlorsilan. Chlorwasserstoff<sup>[90,95]</sup> bewirkt rascheres Anspringen der Reaktion und erhöht die Phenylchlorsilan-Ausbeute; 30 bis 50 Mol-% Chlorwasserstoff im Chlorbenzol unterdrücken die Nebenreaktionen, welche zur Bildung von Kohlenstoff führen<sup>[\*]</sup>, so daß die Kontaktmasse ihre Reaktivität beibehält<sup>[94]</sup>. Wasserstoff hemmt auch die Nebenreaktionen, bei denen Biphenyl und chlorierte Biphenyle entstehen; gleichzeitig nimmt aber der Benzol-Anteil im Produkt als Folge der Reaktion von Wasserstoff mit den Phenylgruppen zu. Erhöhung der Reaktionstemperatur begünstigt den Ablauf von Nebenreaktionen und verschlechtert die Selektivität der Reaktion<sup>[97,98]</sup>, ähnlich wie bei der direkten Synthese der Methylchlorsilane. Dieser unerwünschte Effekt läßt sich zu einem gewissen Grad durch erhöhte Durchflußgeschwindigkeit des Chlorbenzols kompensieren.

Außer Chlorbenzol wurden für die Reaktion mit Silicium auch Pyridylchlorid<sup>[99]</sup> und Naphthylchlorid<sup>[100]</sup> eingesetzt. Da die aromatischen Bromide besser und selektiver reagieren, wurden ihre Reaktionen namentlich aus theoretischen Gründen untersucht; zur Anwendung gelangten Brombenzol<sup>[101]</sup>, *o*-, *m*- und *p*-Bromtoluol<sup>[102]</sup> sowie *p*-Fluor-, *p*-Chlor-, *p*-Isopropyl- und *p*-tert.-Butylbrombenzol<sup>[103]</sup>.

Die Reaktion von Brombenzol mit Si/Cu zu Diphenyldibromsilan ist heterogen katalysiert<sup>[52]</sup>, und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Oberflächenreaktion, an der sich zwei dissoziativ adsorbierte Brombenzolkoleküle beteiligen<sup>[101]</sup>. Vergleicht man die Reaktivitäten von Brombenzol und den isomeren Bromtoluolen<sup>[102]</sup>, so zeigt sich, daß Methyl-Substitution am Benzolring eine teilweise Herabsetzung der Reaktivität des Arylbromids zur Folge hat; am wenigsten reaktiv ist *o*-Bromtoluol, wohl zufolge des sterischen Effektes der Methylgruppe.

Für *p*-substituierte Brombenzole ( $\text{R} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{i-C}_3\text{H}_7$  und  $\text{t-C}_4\text{H}_9$ ) wurden die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten mit den Hammett-Konstanten korreliert<sup>[103]</sup>. Ähnlich wurden auch die spezifischen Adsorptionskapazitäten des Brombenzols, *m*- und *p*-Bromtoluols, *p*-Äthylbrombenzols und *p*-Fluorbrombenzols mit deren Hammett-Konstanten verknüpft (die Sorp-

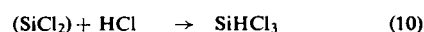
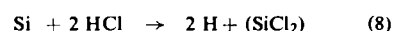
tion der Arylbromide wurde gaschromatographisch unter Anwendung der Pulstechnik gemessen<sup>[104]</sup>). Aus den Werten des Korrelationskoeffizienten ( $\approx 0,98$ ) wird auf einen induktiven Effekt des *p*-Substituenten geschlossen; da aus den kinetischen Messungen hervorgeht, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Oberflächenreaktion ist, kommt dieser induktive Effekt wahrscheinlich bei der nucleophilen Substitution des Siliciums durch Brom zur Wirkung.

## 7. Mechanismus der direkten Synthesen

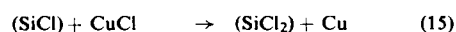
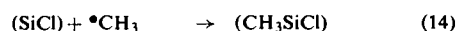
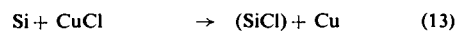
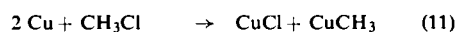
Joklik und Bažant<sup>[13]</sup> leiteten aus kinetischen Untersuchungen den wahrscheinlichen Mechanismus der Reaktion von Chlorwasserstoff mit Silicium ab. Während bei der Reaktion von Methylchlorid mit Silicium als Hauptprodukt difunktionelles Dimethyldichlorsilan entsteht, bildet sich bei der analogen Reaktion des Chlorwasserstoffes trifunktionelles Trichlorsilan.



Die Bildung von Trichlorsilan läßt sich so erklären, daß zuerst dissoziative Adsorption des Chlorwasserstoffes an der Oberfläche der Kontaktmasse stattfindet, und daß die Wasserstoffatome dann zu Wasserstoffmolekülen rekombinieren, die von der Kontaktoberfläche desorbiert werden. Die Chloratome reagieren zu  $(\text{SiCl}_2)$ , das mit weiterem Chlorwasserstoff Trichlorsilan bildet:



Hurd und Rochow<sup>[105]</sup> schlugen für die Methylchlorsilan-Direktsynthese folgendes Reaktionsschema vor:



Die Reaktion setzt sich weiter fort bis zur Bildung der flüchtigen Methylchlorsilane, die desorbiert werden und die Oberfläche wieder freigeben. Nach diesem Schema vollzieht sich am Kupfer die Dissoziation des Methylchlorids, die Aktivierung des Siliciums durch das Chloratom des Kupfer(I)-chlorids und die Übertragung des Methylradikals mit Hilfe des Methylkupfers. Kürzlich verwendeten Krahé und Rochow<sup>[106]</sup> Gold statt Kupfer als Katalysator und beobachteten die Bildung von flüchtigen, unbeständigen Organo-

[94] Y. Takami, Rep. Government chem. ind. Res. Inst., Tokyo 57, 76 (1962).

[95] S. A. Golubzow, Vortrag bei der Konferenz über siliciumorganische Chemie, Leningrad 1958, Konferenzarbeiten I, 36 (1958).

[\*] In weiteren Arbeiten wurde geklärt, daß es sich nicht um Kohlenstoff, sondern um Kohlenwasserstoffe der Summenformel  $(\text{C}_6\text{H}_{3-4})_x$  handelt [96].

[96] F. Jošt, Z. Pelzbauer u. V. Bažant, Collect. czechoslov. chem. Commun. 31, 1813 (1966).

[97] J. Rathouský, O. Kruchňa u. V. Bažant, Collect. czechoslov. chem. Commun. 29, 1633 (1964).

[98] F. Jošt, D. Tomanová, J. Rathouský, O. Kruchňa u. V. Bažant, Chem. Průmysl 15, 521 (1965); Chem. Abstr. 63, 18139 (1965).

[99] B. J. Bluestein, US.-Pat. 2584665 (5. Febr. 1952), General Electric.

[100] P. S. Sanin u. A. D. Petrow, Ž. obšč. Chim. 27, 926 (1957); Chem. Abstr. 52, 3751 (1958).

[101] L. Scháněl, J. Rathouský u. V. Bažant, Collect. czechoslov. chem. Commun. 30, 3140 (1965).

[102] L. Scháněl, J. Rathouský u. V. Bažant, Collect. czechoslov. chem., Commun. 32, 3404 (1967).

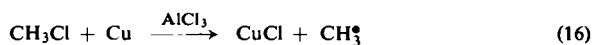
[103] T. Krosnar, J. Rathouský u. V. Bažant, Collect. czechoslov. chem. Commun., im Druck.

[104] L. Scháněl, J. Rathouský u. V. Bažant, Collect. czechoslov. chem. Commun., im Druck.

[105] D. T. Hurd u. E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. 67, 1057 (1945).

[106] E. W. Krahé u. E. G. Rochow, Inorg. nuclear Chem. Letters 1, 117 (1966).

goldverbindungen. Müller und Gümbel<sup>[107]</sup> bestätigten die Gültigkeit des radikalischen Mechanismus, betonten aber außerdem noch die unerläßliche Anwesenheit von Aluminium- oder Eisenchlorid, welche die Reaktion



beschleunigen. Es gelang ihnen jedoch nicht, die Existenz von Methylkupfer nachzuweisen.

Auch Czernotzky<sup>[108]</sup>, der die Wechselwirkung der freien Methylradikale mit Dimethyläther bei der direkten Synthese untersuchte, befürwortet den radikalischen Mechanismus. Setínek, Bažant und Šorm<sup>[109]</sup> erforschten die Inhibierung der direkten Methylchlorsilan-Synthese durch Stickstoffmonoxid. Die Versuchsergebnisse interpretieren sie unter Annahme von zweierlei Methylradikalen in der Reaktionszone: eine kleine Menge ist in der Gasphase enthalten, und ihre Reaktionen führen zur Bildung der nichtsiliciumhaltigen Nebenprodukte; die Hauptmenge der Methylradikale aber ist an die Oberfläche der Kontaktmasse gebunden, und ihre weiteren Reaktionen liefern die Methylchlorsilane.

Gegen den Radikal-Mechanismus wurden mehrere Einwände erhoben. Als wichtigstes Argument zählt die Tatsache, daß man die direkte Synthese sehr selektiv führen kann (Ausbeute: 80 bis 90 % Dimethyldichlorsilan); eine so hohe Selektivität wurde bei radikalischen Reaktionen noch nicht beobachtet. Auch daß man die direkte Synthese einiger Alkyl- und Alkenylchlorsilane bei Temperaturen < 260 °C ausführen kann – bei welcher Temperatur jedoch erst die Chlorierung des Siliciums durch Kupfer(I)-chlorid einsetzt – gilt als Einwand<sup>[110]</sup> gegen den von Hurd und Rochow vorgeschlagenen Reaktionsablauf.

Als Alternative zum radikalischen Mechanismus führten Klebanskij und Fichtengolz<sup>[110]</sup> sowie Trambouze<sup>[111]</sup> einen Chemisorptions-Mechanismus ein. Nach ihrer Ansicht ist es notwendig, daß sich in der Kontaktmasse zuerst die intermetallische Verbindung Cu<sub>3</sub>Si („η-Phase“) – entweder in der Schmelze oder durch Sintern des gepreßten pulverisierten Gemisches im Wasserstoffstrom oder durch Reaktion von Kupfer(I)-chlorid mit Silicium – bildet; erst durch Reaktion von Cu<sub>3</sub>Si mit Methylchlorid entstehen die Methylchlorsilane. Methylchlorid wird an der Oberfläche der intermetallischen Verbindung in Anbetracht seines Dipolmoments derart adsorbiert, daß sich die Methylgruppe an Silicium und das Chloratom an Kupfer anlagert. Dabei bildet sich aber nicht Kupfer(I)-chlorid, sondern das halogentragende Kupfer verbleibt im Kristallgitter. Das derart gebundene Chlor ist reaktiver als in Kupfer(I)-chlorid, weshalb einige direkte Synthesen auch bei Temperaturen < 260 °C gelingen.

[107] R. Müller u. H. Gümbel, Z. anorg. allg. Chem. 327, 286, 294, 302 (1964).

[108] A. Czernotzky, Vortrag beim internat. Symposium über siliciumorganische Chemie, Prag 1965, Wissensch. Mitt. S. 381.

[109] K. Setínek, V. Bažant u. F. Šorm, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 22, 1822 (1957).

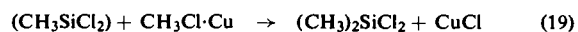
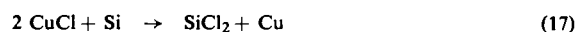
[110] A. L. Klebanskij u. W. S. Fichtengolz, Ž. obšč. Chim. 26, 2502 (1956); Chem. Abstr. 51, 4935 (1957).

[111] P. Trambouze, Bull. Soc. chim. France 1956, 1756.

Mit dieser Ansicht stimmen Voorhoeve und Vlugter<sup>[27,112,113]</sup> überein, die die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes zu Beginn der Reaktion in Abhängigkeit von der Kontaktmasse untersuchten, welche einmal neben Silicium bloß die intermetallische Verbindung (a) und im zweiten Fall außerdem noch Kupfer (b) enthielt. Bei (a) bestand das Kondensat gleich von Reaktionsbeginn an zu 90 % aus Dimethyldichlorsilan, während bei (b) der Dimethyldichlorsilan-Gehalt allmählich von 60 auf 90 % anstieg. (b) benötigte also eine Induktionsperiode bis zur Phasenbildung des freien Kupfers mit Silicium, woraus die Autoren folgern, daß zur Bildung von Dimethyldichlorsilan die Anwesenheit von Cu<sub>3</sub>Si in der Kontaktmasse unerläßlich und daß das freie Kupfer die Ursache für die Pyrolyse der Methylgruppen ist. Zur Bestätigung dieser Annahme setzten sie dem Methylchlorid Schwefelwasserstoff zu, der das freie Kupfer als Sulfid bindet, aber mit der intermetallischen Verbindung nicht reagieren sollte. Die Zunahme des Dimethyldichlorsilangehaltes im Reaktionsprodukt war nur mäßig; anscheinend wurde aber bei der Auswertung dieses Versuches die Reaktion des Schwefelwasserstoffes mit den Methylchlorsilanen nicht in Betracht gezogen. Auch die Frage, ob sich Methylchlorid bei der Adsorption mit Methyl an Silicium und mit Chlor an Kupfer anlagert, wurde an einer Silicium-Reihe mit abnehmender positiver Ladung am Metall (Ca, Cu, Cr, Fe) untersucht. Das Verhältnis der Methylgruppen zu den Chloratomen im Reaktionsgemisch nahm, wie erwartet, im Einklang mit der sich mindernden positiven Ladung am Metallatom des betreffenden Silicids ab.

Krylov und Mitarbeiter<sup>[54,114]</sup> aber fanden, daß sowohl aktive als auch inaktive Silicium-Kupfer-Legierung Cu<sub>3</sub>Si enthält. Bei den aktiven Legierungen zersetzt sich die intermetallische Verbindung rasch, während bei den weniger aktiven diese Zersetzung langsam oder überhaupt nicht eintritt. Daraus schließen die Autoren, daß erst durch Zersetzung der intermetallischen Verbindung Kupfer in aktiver Form entsteht, welches der eigentliche Katalysator ist.

Nach Golubzow, Andrianow und Mitarbeitern<sup>[115–117]</sup> entsteht bei der Reaktion von Kupfer(I)-chlorid mit Silicium flüchtiges Dichlorsilan, das dann mit dem an Kupfer adsorbierten Methylchlorid unter Bildung der Methylchlorsilane reagiert.



Zuckerman<sup>[6]</sup> erwähnte die Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen den Halbleitereigenschaften des Siliciums und der Silicium-Reaktivität bei der direkten Methylchlorsilan-Synthese. Dragojević<sup>[118]</sup> erörterte diese Möglichkeit in theoretischer Hinsicht, Rossmys<sup>[40]</sup> hingegen vertrat einen entgegengesetzten Standpunkt.

[112] R. J. H. Voorhoeve, J. A. Lipe u. J. C. Vlugter, J. Catalysis 3, 414 (1964).

[113] R. J. H. Voorhoeve u. J. C. Vlugter, J. Catalysis 4, 123, 220 (1965).

[114] W. D. Krylov, R. A. Turetzkaja u. S. L. Lettschuk, Ž. fiz. Chim. 37, 1377 (1963); Chem. Abstr. 59, 5829 (1963).

[115] S. A. Golubzow, K. A. Andrianow, R. A. Turetzkaja, Z. W. Beljakowa, I. W. Trofimowa u. N. G. Morozow, Doklady Akad. Nauk SSSR 151, 1329 (1963); Chem. Abstr. 59, 14016 (1963).

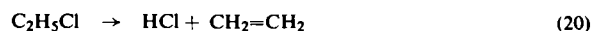
[116] W. I. Subkow, M. W. Tichomirow, K. A. Andrianow u. S. A. Golubzow, Doklady Akad. Nauk SSSR 159, 599 (1964); Chem. Abstr. 62, 4760 (1965).

[117] S. A. Golubzow et al., Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1966, 1009.

[118] M. Dragojević, Vortrag beim internat. Symposium über siliciumorganische Chemie, Prag 1965, Wissensch. Mitt. S. 389.

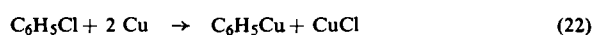
Joklik und Bažant<sup>[119]</sup> untersuchten diesbezüglich einige Halbleitersilicium-Sorten vom n-Typ (Fremdelement: P, O) und vom p-Typ (Fremdelement: B, Al). Am besten reagierte aluminiumdotiertes Silicium, schlechter und erst bei höherer Temperatur die phosphorhaltige Probe, während die Proben mit Bor oder Sauerstoff praktisch überhaupt nicht reagierten. Daraus folgt, daß keine Beziehung zwischen Halbleitereigenschaften des Siliciums und seiner Reaktivität bei der direkten Methylchlorsilan-Synthese besteht. Ursache der beobachteten Reaktivität der betreffenden Proben ist die Fähigkeit des Methylchlorids, mit jenen Zusatzelementen zu reagieren, die Silicium im Kristallgitter ersetzen können oder sich bei höheren Konzentrationen an den Versetzungsstellen abscheiden. Aufgrund dieser Versuche kann man auch voraussetzen, daß die Reaktion von Methylchlorid mit Silicium über die Versetzungsstellen im Siliciumkristall abläuft.

Experimente mit Äthylchlorid und Silicium in einem Durchflußreaktor (mit der Möglichkeit der Entnahme von gasförmigen Proben an verschiedenen Stellen entlang des Reaktors)<sup>[57]</sup> zeigten, daß die Äthylchlorsilane durch Parallelreaktionen entstehen. Zusatz von Chlorwasserstoff zum Äthylchlorid bewirkt keine Erhöhung der Äthylchlorsilan-Ausbeute. Entgegen der bisher vorherrschenden Ansicht entsteht Äthylchlorsilan also nicht durch die Reaktionsschritte



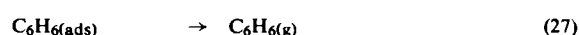
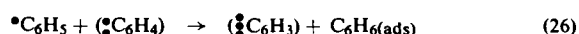
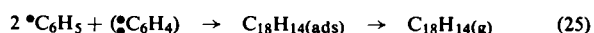
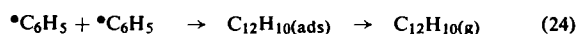
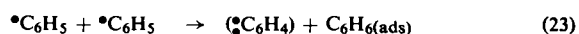
wie auch Äthylchlorid unter den vorherrschenden Bedingungen an Kupfer nicht zu Äthylen und Chlorwasserstoff zersetzt wird. Die Versuchsergebnisse lassen sich wie folgt interpretieren: Zuerst wird Äthylchlorid an der Oberfläche der Kontaktmasse dissoziativ adsorbiert. Im nächsten Schritt kommt es zur Adsorption des zweiten Kohlenstoffatoms der Äthylgruppe am benachbarten Zentrum, wobei Wasserstoff abgespalten und adsorbiert wird. Das Äthylenbiradikal wird dann entweder als Äthylen desorbiert, oder es bildet sich eine Verbindung mit dem Gerüst  $\equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}\equiv$ . Das Wasserstoffatom kann als molekularer Wasserstoff desorbiert werden oder mit dem Äthylradikal zu Äthan reagieren oder eine Si-H-Bindung bilden. Überschüssige Chloratome an der Kontaktfläche führen zur Bildung von Äthyltrichlorsilan, Äthylchlorsilan, Tetrachlorsilan und Trichlorsilan.

Hurd und Rochow<sup>[105]</sup> vermuten, daß der Mechanismus der direkten Phenylchlorsilan-Synthese dem Mechanismus der direkten Methylchlorsilan-Synthese analog ist und setzen die Teilnahme freier Radikale voraus. Die Entstehung der verhältnismäßig erheblichen Benzol- und Biphenylmenge läßt sich jedoch damit nicht erklären. Der ersten Reaktionsstufe



müßte als weiterer Schritt der Zerfall des Phenylkupfers in freie Phenylradikale folgen; diese Radikale sollten in der Gasphase mit dem überschüssigen Chlor-

benzol zu chlorierten Kohlenwasserstoffen reagieren. In einem Modellversuch mit Phenylradikalen wurde diese Voraussetzung überprüft. Aus der Analyse des Produktes der Direktsynthese wurde aber festgestellt, daß Chlorbiphenyl und höhere aromatische Chlor-derivate in wesentlich kleinerer Menge entstehen als Benzol und Biphenyl. Aufgrund dieser Befunde erklärt Vavruška<sup>[120]</sup> die Bildung von Benzol, Biphenyl und der höheren Kohlenwasserstoffe mit Oberflächenreaktionen zwischen den an Kupfer adsorbierten Phenylgruppen.



Der Ablauf der direkten Phenylchlorsilan-Synthese wurde bei variierender Chlorbenzol-Dosierung und Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit quantitativ verfolgt<sup>[97]</sup>. Die Produktzusammensetzung wird nach der Induktionsperiode konstant. Der Anstieg der Reaktivität der Kontaktmasse hängt aber nicht nur mit der zunehmenden Oberfläche der Kontaktmasse zusammen, sondern hauptsächlich mit der Vermehrung der aktiven Zentren. Während der Induktionsperiode kommt es zur allmählichen Besetzung der Oberfläche durch die Phenylradikale und Chloratome aus der dissoziativen Adsorption des Chlorbenzols. Die Chloratome reagieren mit Silicium; die adsorbierten Phenylradikale können sowohl mit dem durch teilweise Chlorierung aktivierten Silicium Bindungen eingehen – unter Bildung von Diphenyldichlorsilan und Phenyltrichlorsilan – als auch sich miteinander auf der Kontaktfläche zu Benzol und Biphenyl umsetzen.

Alle diese Reaktionen verlaufen parallel. In welchem Maß sie miteinander konkurrieren, hängt in erster Linie von der Temperatur und weitaus weniger von der Chlorbenzol-Konzentration ab. Temperaturerhöhung begünstigt Reaktion (23) und unterdrückt Reaktion (24). Die aus dem Phenylbiradikal gebildeten Zersetzungsprodukte sind Verbindungen vom Typ des Polyphenylens  $(\text{C}_6\text{H}_4)_x$  mit überwiegend in *para*-Stellung verknüpften Ringen. Bei höherer Reaktionstemperatur tritt aber auch Vernetzung der linearen Phenylketten ein<sup>[96]</sup>.

Beim heutigen Stand unserer Kenntnisse ist es äußerst schwierig, die Gültigkeit eines bestimmten Mechanismus exakt zu beweisen. Am wahrscheinlichsten erscheint der Chemisorptions-Mechanismus, obwohl eine Reihe von Beobachtungen und viele gebildete Verbindungen darauf hinweisen, daß beide Mechanismen nebeneinander ablaufen können: der Chemisorptions-Mechanismus und – in kleinem Ausmaß, je nach den Reaktionsbedingungen – auch der radikalische Mechanismus.

Eingegangen am 5. Juni 1967 [A 617]

[119] J. Joklik u. V. Bažant, Collect. czechoslov. chem. Commun. 32, 3803 (1967).

[120] M. Vavruška, Collect. czechoslov. chem. Commun. 22, 1814 (1957).