



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 274 227 A1

4(51) C 07 F 7/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 F / 318 060 6	(22)	19.07.88	(44)	13.12.89
(71)	Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Schwaansche Straße 2, Rostock, 2500, DD				
(72)	Kelling, Hans, Prof. Dr. sc. nat.; Albrecht, Jens, Dipl.-Chem.; Popowski, Eckhard, Doz. Dr. sc. nat.; Dathe, Christian, Dr. rer. nat., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Chlor-methyl-silanen aus Chlor-methyl-disilanen				

(55) Chlor-methyl-silane, Chlor-methyl-disilane, Rückstandsverwertung, Si-Si-Spaltung, Alkylharnstoffe, Hexamethylphosphorsäuretriamid
 (57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlor-methyl-silanen aus Chlor-methyl-disilanen. Durch Spaltung der Si-Si-Bindung in Chlor-methyl-disilanen mit Chlorwasserstoff unter dem katalytischen Einfluß von Alkylharnstoffen bzw. Hexamethylphosphorsäuretriamid werden die entsprechenden Chlor-methyl-silane erhalten. Das Verfahren ist besonders geeignet zur Verwertung von Rückständen der technischen Chlor-methyl-silan-Synthese.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Chlor-methyl-silanen aus Chlor-methyl-disilanen und Chlorwasserstoff, **gekennzeichnet dadurch**, daß Chlor-methyl-disilane der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cl}_n\text{Me}_{6-n}\text{Si}_2$, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 5 sein kann, vorzugsweise jedoch 1,1,2-Tetrachlor-1,2-dimethyl-disilan und 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trimethyl-disilan, unter Verwendung von Alkylharnstoffen oder Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) als Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 90 und 160°C zu entsprechenden Chlor-methyl-silanen der Zusammensetzungen $\text{Cl}_m\text{Me}_{4-m}\text{Si}$ bzw. $\text{Cl}_m\text{Me}_{4-m}\text{SiH}$, wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 3 sein kann, vorzugsweise jedoch zu Trichlor-methyl-silan, Dichlor-methyl-silan und Dichlor-dimethyl-silan, gespalten werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sowohl die reinen Chlor-methyl-disilane als auch beliebige Gemische derselben, vorzugsweise aber die solche Gemische zu über 90% enthaltende, bei 120 bis 170°C fließende sog. Disilanfraktion des Rückstandes der technischen Chlor-methyl-silan-Synthese oder der solche Gemische zu 20 bis 70% enthaltende Gesamtückstand der Chlor-methyl-silan-Synthese eingesetzt werden können.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Katalysator Alkylharnstoffe mit linearen oder verzweigten Alkylgruppen, insbesondere Tetramethylharnstoff, N,N-Diethylharnstoff und N,N'-Diethylharnstoff, oder HMPT in Mengen von 0,01 bis 3% eingesetzt werden können.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß beim Einsatz von HMPT als Katalysator der Anteil der hydridfreien Chlor-methyl-silane in den Reaktionsprodukten erhöht wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf eine ökonomische und umweltfreundliche Verwertung von Rückständen der technischen Chlor-methyl-silan-Synthese zur Gewinnung von Vorprodukten für die Siliconherstellung.

Charakterisierung des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß Chlor-methyl-disilane mit verschiedenen Reagenzien, darunter auch Chlorwasserstoff, unter Verwendung geeigneter Katalysatoren durch Si-Si-Spaltung in entsprechende Monosilane überführt werden können. Eine umfassende Übersicht zu den bisher bekannten diesbezüglichen Möglichkeiten geben CALAS et al. (J. Organomet. Chem.: 225 [1982] 117.). Neben der Spaltung mit Chlorwasserstoff sind die Spaltung mit Alkyl- bzw. Arylhalogeniden (W. H. ATWELL DE PS 2430950), die Hydrierung (R. S. NEALE US PS 4.079071) sowie die Disproportionierung zu Mono- und Oligosilanen (G. SOULA US PS 4.578495) von technischem Interesse, wobei allerdings die Umsetzung mit Alkylhalogeniden und die Hydrierung bei höheren Drücken ausgeführt werden müssen, und die Disproportionierung nur maximal 50% Ausbeute an Monomeren liefert. Die Spaltung mit Chlorwasserstoff erweist sich als besonders vorteilhaft, weil sie mit hoher Ausbeute eine Si-Si-Spaltung bei Normaldruck gestattet und partiell zu Chlor-hydrid-methyl-silanen führt, die für spezielle Siliconsynthesen von Bedeutung sind.

Die bereits bekannten Untersuchungen zur Si-Si-Spaltung mit Chlorwasserstoff zeigen, daß eine unkatalysierte Reaktion nur bei Temperaturen ab 500°C möglich ist (K. SHIJNA, M. KUMADA J. Chem. Soc. Japan, Ind Chem. Sec. 60 [1957] 1365), während mit geeigneten Katalysatoren eine Spaltung bereits bei Normaldruck und Temperaturen unterhalb des Siedepunktes der Disilane erreicht werden kann. Als Katalysatoren wurden bisher tertiäre Amine (B. A. BLUESTEIN US PS 2709176; H. OKAMOTO JP PS 77.783419), Ni- bzw. Pd-Komplexe (A. J. BANEY USPS 2474087; H. NAGAY, H. MATSUMOTO JP PS 79.09288) sowie Carbonsäureamide (P. GUINET, R. PUTHET FR PS 1147305) eingesetzt. Die bisher als Katalysator benutzten Carbonsäureamide beschränken sich auf tertiäre Amide des allgemeinen Typs $\text{RCONR}'\text{R}''$, wobei R Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest und R' bzw. R'' gesättigte oder ungesättigte Organylgruppen sein können, sowie auf Lactame wie N-Methyl-pyrrolid-2-on, N-Vinyl-pyrrolid-2-on und 1,5-Dimethyl-2-phenyl-pyrazol-2-on. Offensichtliche Nachteile dieser Verfahren sind bezüglich der Amine bzw. der daraus während der Reaktion mit HCl gebildeten Hydrochloride deren relative Flüchtigkeit und Toxizität und bezüglich der Komplexverbindungen deren in Anbetracht der notwendigen Mengen erheblicher Preis.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Chlor-methyl-silanen durch Spaltung von Chlor-methyl-disilanen mit Chlorwasserstoff zu entwickeln, welches besser als die bisher bekannten geeignet ist zur Verwertung der Disilanfraktion im Rückstand der technischen Chlor-methyl-silan-Synthese.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe besteht darin, ein Verfahren entsprechend der genannten Zielstellungen zu entwickeln, das eine Si-Si-Spaltung von Chlor-methyl-disilanen bei Normaldruck, unterhalb der bzw. höchstens bei Siedetemperaturen der Disilane und bei schnellem, möglichst vollständigem Umsatz gestattet. Als Katalysatoren sollen einfache, gut verfügbare Verbindungen eingesetzt werden, die unter den Reaktionsbedingungen stabil, wenig flüchtig und bei gleichen oder möglichst niedrigeren Konzentrationen als den bisher beschriebenen wirksam sind, bzw. im Vergleich mit den bisher benutzten neuartige Wirkungen bezüglich der Zusammensetzung der Spaltprodukte ergeben.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in Chlor-methyl-disilane, denen eine entsprechende Menge an Alkylharnstoff bzw. an Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) als Katalysator zugesetzt wurde, nach Erhitzen auf 90 bis 130°C trockener Chlorwasserstoff eingeleitet wird und die entstehenden Reaktionsprodukte über eine Kolonne abdestilliert werden.

Als Chlor-methyl-disilane können reine Verbindungen des Typs $\text{Cl}_n\text{Me}_{6-n}\text{Si}_2$ eingesetzt werden, wobei n eine Zahl von 1 bis 5 sein kann. Vorzugsweise und besonders technisch relevant wird die Si-Si-Spaltung jedoch an der bei 120 bis 170°C siedenden sogenannten Disilanfraktion des Rückstandes der technischen Chlor-methyl-silan-Synthese durchgeführt. Diese Disilanfraktion enthält als Hauptprodukte 65–70% 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dimethyl-disilan und 20–25% 1,1,2-trichlor-1,2,2-trimethyl-disilan. Prinzipiell anwendbar ist das Verfahren auch bei Einsatz des Gesamtdestillationsrückstandes der technischen Chlor-methyl-silan-Synthese, der die Disilanfraktion zu 20–70% enthält.

Nach Zugabe der erforderlichen Menge des entsprechenden Katalysators beginnt, sofern die Temperatur des Gemisches im obengenannten Bereich liegt, sofort bei Einleiten von Chlorwasserstoffgas eine exotherme Reaktion. Beim Einsatz reiner Disilane bzw. der abgetrennten Disilanfraktion verläuft die Reaktion bei weiterer schneller Chlorwasserstoffeinleitung ohne Wärmezufuhr bis etwa 70% Umsatz und kann dann durch weiteres Erhitzen bis maximal 160°C bis zu einem Umsatz von über 95% fortgesetzt werden. Bei Einsatz des Gesamtückstandes der Chlor-methyl-silan-Synthese ist aufgrund des Verdünnungseffektes während der gesamten Reaktion Wärmezufuhr notwendig. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt im wesentlichen von der Geschwindigkeit der Chlorwasserstoffeinleitung ab.

Als Katalysator sind Harnstoffe wirksam, die mindestens eine N-Alkyl-Gruppe enthalten. Vorzugsweise wurden Tetramethylharnstoff, N,N-Diethylharnstoff und N,N'-Diethylharnstoff eingesetzt, die sowohl bezüglich der erforderlichen Mengen als auch des Reaktionsablaufes und der erhaltenen Reaktionsprodukte gleiche Wirksamkeit zeigen. Die effektive Konzentration dieser Harnstoffderivate im Reaktionsgemisch sollte mindestens 0,1%, vorzugsweise 0,5% betragen. Die Katalysatoraktivität bleibt aber bei mehrmaligem Nachdosieren von Disilangemisch erhalten, d. h. die Katalysatoren werden weder zersetzt noch mit den Reaktionsprodukten ausgetragen. Dadurch verringert sich die auf den Gesamteinsatz an Disilangemisch bezogene Katalysatormenge auf etwa 0,01%, begrenzt durch die Verdünnung des Reaktionsgemisches mit nicht mehr spaltbarem Rückstand.

Für den Einsatz von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) als Katalysator gelten die gleichen Vorteile bezüglich der Standfestigkeit beim Nachdosieren von Disilangemisch, wobei die im Reaktionsgemisch effektiv notwendige Konzentration hier zwischen 0,05 und 0,1% liegt und die Reaktion bereits bei Temperaturen um 90–100°C einsetzt. Im Vergleich zum Einsatz der Harnstoffderivate sowie der bei bisher bekannten Verfahren benutzten Amine oder Amide ergibt sich mit HMPT eine deutliche Erhöhung des Anteils an Trichlor-methyl-silan und eine Erniedrigung des Anteils an Dichlor-methyl-silan im Gemisch der Reaktionsprodukte. Dies ist auf eine bisher nicht bekannte partielle Chlorierung der primär gebildeten Hydridsilane mit Chlorwasserstoff zurückzuführen, wie durch die Entstehung der entsprechenden Menge an Wasserstoff nachgewiesen werden konnte.

Die abdestillierenden Reaktionsprodukte werden am Kolonnenkopf bei Raumtemperatur und zur vollständigen Erfassung in einer nachgeschalteten Kühlfalle bei –78°C kondensiert und gaschromatographisch analysiert. Bei Einsatz der Disilanfraktion des Rückstandes der Chlor-methyl-silan-Synthese bzw. des Gesamtückstandes ergeben sich als Hauptprodukte der Spaltung Trichlor-methyl-silan, Dichlor-methyl-silan und Dichlor-dimethyl-silan. Als Nebenprodukt tritt in Mengen unter 3% Chlor-trimethyl-silan auf.

Vorteile der erfindungsgemäßen Lösung sind die leichte und preisgünstige Verfügbarkeit der eingesetzten Katalysatoren, deren unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen geringe Flüchtigkeit und hohe Standfestigkeit sowie speziell beim Einsatz von HMPT als Katalysator die Erhöhung der Ausbeute an hydridfreien Spaltprodukten.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

Die Reaktion wird in einem 1-l-Dreihalskolben durchgeführt, der mit einer 30-cm-Füllkörperkolonne, einem bis dicht über den Kolbenboden reichenden Innenthermometer und einem Glaseinleitungsrohr versehen ist. Am Kolonnenkopf werden eine Vorrichtung zum Auffangen der bei Raumtemperatur bzw. Wasserkühlung kondensierenden Produkte und eine nachgeschaltete, auf –78°C temperierte Kühlfalle angebracht.

155 g einer zwischen 120 und 170°C siedenden Disilanfraktion des Rückstandes der technischen Chlor-methyl-silan-Synthese, die entsprechend gaschromatographischer und ^1H -NMR-spektroskopischer Analyse etwa 95% Disilane, davon 70% 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dimethyl-disilan und etwa 20% 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trimethyl-disilan enthält, werden mit 1 g Tetramethylharnstoff versetzt und im Reaktionsgefäß auf 120–130°C erhitzt. Sofort nach Beginn des Einleitens von trockenem Chlorwasserstoff setzt die Spaltungsreaktion ein, gekennzeichnet durch entstehende Dämpfe im Reaktionskolben und Kondensatbildung am Kolonnenkopf. Bei weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff mit einer Geschwindigkeit von 0,5 l/h läuft die Reaktion zunächst ohne weiteres Erhitzen bis zu einem Umsatz von etwa 70% in 45 min ab. Durch Erhitzen des Reaktionsgemisches bis auf eine Endtemperatur von maximal 160°C bei weiterer Chlorwasserstoffeinleitung wird die Reaktion nach weiteren 15 min beendet. Am Kolonnenkopf werden 151 g Spaltprodukte aufgefangen, für die sich nach gaschromatographischer Analyse folgende Zusammensetzung in g/kg ergibt:

Trichlor-methyl-silan; Dichlor-methyl-silan 405;
Dichlor-dimethyl-silan 119; Chlor-trimethyl-silan 10

Ausführungsbeispiel 2

Zum Rückstand einer genau entsprechend Ausführungsbeispiel 1 durchgeführten Reaktion werden ohne weiteren Katalysatorzusatz weitere 150g der gleichen Disilanfraktion wie im Beispiel 1 dosiert, und nach Erhitzen auf 120–130°C wird die Reaktion erneut durch Einleiten von Chlorwasserstoff gestartet. Nach Ablauf der Reaktion analog Ausführungsbeispiel 1 wird diese Prozedur noch weitere zweimal wiederholt, so daß insgesamt 600g Disilanfraktion umgesetzt werden. Die Reaktion verläuft in jedem Teilansatz ohne Verzögerung und mit gleichbleibender Ausbeute. Nach insgesamt 4h sind 630g Spaltprodukt gebildet, für das sich folgende Zusammensetzung in g/kg ergibt:

Trichlor-methyl-silan 471; Dichlor-methyl-silan 400
Dichlor-dimethyl-silan 120; Chlor-trimethyl-silan 9

Ausführungsbeispiel 3

In der gleichen Apparatur und unter gleichen Bedingungen wie im Ausführungsbeispiel 1 werden 150g der Disilanfraktion mit 1g N,N-Diethylharnstoff als Katalysator umgesetzt. Bei analogem Verlauf der Reaktion, die ebenfalls nach etwa 1h beendet ist, ergeben sich 148g Spaltprodukt mit folgender Zusammensetzung in g/kg:

Trichlor-methyl-silan 460; Dichlor-methyl-silan 410;
Dichlor-dimethyl-silan 123; Chlor-trimethyl-silan 7

Ausführungsbeispiel 4

Analog zum Ausführungsbeispiel 3 wird die Reaktion mit 1g N,N'-Diethylharnstoff als Katalysator durchgeführt. Bei gleichem Verlauf wie im Beispiel 3 ergeben sich 152g Spaltprodukt mit folgender Zusammensetzung in g/kg:

Trichlor-methyl-silan 504; Dichlor-methyl-silan 363
Dichlor-dimethyl-silan 124 Chlor-trimethyl-silan 9

Ausführungsbeispiel 5

In der gleichen Apparatur wie im Ausführungsbeispiel 1 werden 150g der gleichen Disilanfraktion wie in den Beispielen 1 bis 4 mit 0,3g HMPT als Katalysator umgesetzt. Die Reaktion beginnt bei Temperaturen zwischen 90 und 110°C, läuft bis etwa 70% Umsatz ohne weitere Wärmezuführung ab und ist nach Erhitzen bis auf etwa 160°C nach insgesamt 45min beendet. Es werden 150g Spaltprodukt gebildet, die folgende Zusammensetzung in g/kg aufweisen:

Trichlor-methyl-silan 650; Dichlor-methyl-silan 205
Dichlor-dimethyl-silan 137; Chlor-trimethyl-silan 8

Ausführungsbeispiel 6

Zum Rückstand der genau entsprechend Ausführungsbeispiel 5 durchgeführten Reaktion werden ohne weiteren Katalysatorzusatz analog Ausführungsbeispiel 2 noch dreimal je 150g Disilanfraktion gegeben und jeweils bis zur Beendigung der Reaktion mit Chlorwasserstoff umgesetzt. Nach 3,5h sind aus den insgesamt eingesetzten 600g Disilanfraktion 620g Spaltprodukt entstanden mit folgender Zusammensetzung in g/kg:

Trichlor-methyl-silan 618; Dichlor-methyl-silan 259
Dichlor-dimethyl-silan 115; Chlor-trimethyl-silan 8

Ausführungsbeispiel 7

In der gleichen Apparatur wie im Ausführungsbeispiel 1 werden 300g des Gesamtrückstandes der technischen Chlor-methyl-silan-Synthese, der entsprechend gaschromatographischer Analyse etwa 50% Disilane enthält, mit 0,3g HMPT als Katalysator nach Erhitzen auf 120°C mit Chlorwasserstoff (0,5 l/min) umgesetzt. Nach Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur durch weitere Wärmezufuhr und Erhitzen auf 160°C gegen Ende der Reaktion sind nach 80min 160g Spaltprodukt entstanden mit folgender Zusammensetzung in g/kg:

Trichlor-methyl-silan 605; Dichlor-methyl-silan 275
Dichlor-dimethyl-silan 110; Chlor-trimethyl-silan 10