

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07F 7/18 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480043609.1

[45] 授权公告日 2009 年 11 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 100558733C

[22] 申请日 2004.5.20

[21] 申请号 200480043609.1

[86] 国际申请 PCT/US2004/015748 2004.5.20

[87] 国际公布 WO2005/118598 英 2005.12.15

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.16

[73] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 M·D·韦斯特迈尔

M·R·鲍威尔 F·D·门迪西诺

[56] 参考文献

US20040092759A1 2004.5.13

US6015920A 2000.1.18

审查员 解佳烨

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘冬范 赤

权利要求书 3 页 说明书 23 页

[54] 发明名称

制备卤代有机烷氧基硅烷的方法

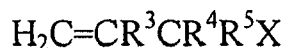
[57] 摘要

本发明涉及一种制备卤代有机烷氧基硅烷的方法，所述方法通过在已加入催化有效量的含钨催化剂和反应促进有效量的给电子芳族化合物助催化剂的反应介质中使卤代烯烃和其中的烷氧基包含至少两个碳原子的烷氧基硅烷反应来实现。该方法尤其可用来制备氯丙基三乙氧基硅烷，该化合物为制备硅烷偶联剂的关键中间体。

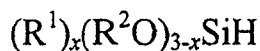
1. 一种制备下式卤代有机烷氧基硅烷的方法，



其中 R^1 为具有 1-6 个碳原子的烷基， R^2 为具有 1-6 个碳原子的烷基， R^3 为具有 1-6 个碳原子的烷基或氢， R^4 为具有 1-6 个碳原子的烷基、氢或卤素， R^5 为氢或具有 1-6 个碳原子的烷基，X 为卤素并且 x 为 0、1 或 2，所述方法包括使以下通式的卤代烯烃：



其中 R^3 、 R^4 、 R^5 和 X 具有以上所述的含义，与摩尔过量的以下通式的烷氧基硅烷：



其中 R^1 、 R^2 和 x 具有以上所述的含义，在已加入催化有效量的含钌催化剂和反应促进有效量的给电子芳族化合物的反应介质中反应，

其中所述含钌催化剂选自： $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$ 、环辛二烯- $RuCl_2$ 、 $RuCl_3$ 、 $(Ph_3P)_2Ru(CO)_2Cl_2$ 、 $(Ph_3P)_3Ru(CO)H_2$ 、Fe 载 Ru、 Al_2O_3 载 Ru、碳载 Ru、 $Ru(AcAc)_3$ 、 $RuBr_3$ 、膦和至少一个羰基配体或烯烃配体的含钌金属络合物、 $(\pi$ -芳烃)钌络合物，和 $RuCl_3$ 水合物，

其中所述给电子芳族化合物选自苯、乙苯、二乙苯、三乙苯、正丁基苯、二叔丁基苯、联苯、甲苯、叔丁基甲苯、苯甲醚、1-苯基己烷、1-苯基十二烷、间二甲苯、均三甲苯、对异丙基甲苯、二苯甲烷、三苯甲烷、苯基醚、吩噻嗪和联苯，并且

其中所述给电子芳族化合物的量为每摩尔钌金属 1 到 100 摩尔当量。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述给电子芳族化合物的量为每摩尔钌金属 20 到 30 摩尔当量。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述卤代烯烃选自烯丙基氯、甲基烯丙基氯、3-氯-1-丁烯、3,4-二氯-1-丁烯和 2-氯丙烯，并且其中烷氧基

硅烷选自三甲氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷、二甲基甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、甲基二乙氧基硅烷、二甲基乙氧基硅烷、乙基二乙氧基硅烷和二乙基乙氧基硅烷。

4. 权利要求 1-3 中任一项的方法，其中烷氧基硅烷与卤代烯烃的总的摩尔比为 1.3 到 3.0。

5. 权利要求 1-3 中任一项的方法，其中所述反应在 50℃到 130℃下进行。

6. 权利要求 1-3 中任一项的方法，其中所述反应介质中钌的量为反应物重量的 5ppm 到 100ppm。

7. 一种制备以下通式的氯烷基甲氧基硅烷的方法：



其中 R^3 为具有 1-6 个碳原子的烷基或氢， R^4 为具有 1-6 个碳原子的烷基、氢或卤素， R^5 为氢或具有 1-6 个碳原子的烷基并且 x 为 0、1 或 2，所述方法包括使以下通式的卤代烯烃：



其中 R^3 、 R^4 和 R^5 具有以上所述的含义，与摩尔过量的以下通式的甲氧基硅烷：



其中 x 具有以上所述的含义，在 60℃到 130℃下以甲氧基硅烷与氯代烯烃的总的摩尔比为 1.3 到 3.0 下在反应介质中反应，该反应介质中已加入包含钌含量为所述反应物总重量的 5 到 100ppm 的含钌催化剂和每摩尔钌金属 1 到 100 摩尔当量的给电子芳族化合物，

其中所述含钌催化剂选自： $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ 、环辛二烯- RuCl_2 、 RuCl_3 、 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ 、 $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ru}(\text{CO})\text{H}_2$ 、Fe 载 Ru、 Al_2O_3 载 Ru、碳载 Ru、 $\text{Ru}(\text{AcAc})_3$ 和 RuBr_3 、膦和至少一个羰基配体或烯烃配体的含钌金属络合物、 $(\pi\text{-芳烃})$ 钌络合物，和 RuCl_3 水合物，并且

其中所述给电子芳族化合物选自苯、乙苯、二乙苯、三乙苯、正丁基苯、二叔丁基苯、联苄、甲苯、叔丁基甲苯、苯甲醚、1-苯基己烷、1-苯基十二烷、间二甲苯、均三甲苯、对异丙基甲苯、二苯甲烷、

三苯甲烷、苯基醚、吩噻嗪和联苯。

制备卤代有机烷氧基硅烷的方法

发明背景

发明领域

本发明涉及制备某些卤代有机硅化合物的方法。更具体来说，本发明涉及制备卤代有机烷氧基硅烷如氯丙基三甲氧基硅烷的方法。

相关技术的描述

氯丙基三甲氧基硅烷是制备各种用作硅烷偶联剂的氨基-、巯基-和甲基丙烯酰基氧基有机硅烷的主要中间体。氯丙基三甲氧基硅烷还可以转化为氯丙基三乙氧基硅烷，后者为制备用于制备二氧化硅填充的轮胎的含聚硫烷有机烷氧基硅烷的主要中间体。

美国专利第 6,191,297 号描述了两步法，该方法包括从三氯硅烷和烯丙基氯的铂-催化硅氢化反应得到的产物的乙醇酯化反应。这种方法为高材料和工艺密集型，应归于低产率和大量副产物即丙基三氯硅烷的形成。

一种潜在的更经济的途径是三乙氧基硅烷和烯丙基氯的直接硅氢化反应。铂为最广泛使用的硅氢化催化剂，其用于烯丙基氯和三乙氧基硅烷的硅氢化反应的用途已有报道。根据美国专利第 3,795,656 号，烯丙基氯和三乙氧基硅烷的 Pt-催化的硅氢化反应得到 70% 的产率。Belyakova 等在 *Obshch. Khim* 1974, 44, 2439-2442 中描述了硅烷与烯丙基氯的 Pt-催化的硅氢化反应并且报道了氯丙基三乙氧基硅烷的产率为 14%。如日本专利第 11,199,588 号所公开，三甲氧基硅烷和烯丙基氯的 Pt-催化的硅氢化反应得到产率为 70% 的氯丙基三甲氧

基-硅烷。

烯丙基氯和硅烷的硅氢化反应的主要限制为竞争消除反应。在用铂的情况下，该竞争消除反应得到烷氧基硅烷比得到氯硅烷更占优势。铑和钯主要提供消除产物。

已经报道了铱是一种很有效的烯丙基氯和三乙氧基硅烷的硅氢化反应的催化剂。根据美国专利第 5,616,762 号，据说三乙氧基硅烷和烯丙基氯的铱-催化的硅氢化反应对于氯丙基三乙氧基硅烷具有很好的选择性，有极少的副产物。日本专利申请 4[1992]-225170 报道了烯丙基氯和三甲氧基硅烷的铱-催化的硅氢化反应的类似结果。在美国专利第 4,658,050 号中，烷氧基硅烷和烯丙基氯的铱-催化的硅氢化反应利用烯烃铱络合物。

已经报道了钌是一种很有效的烯丙基氯和三甲氧基硅烷的硅氢化反应的催化剂。日本专利第 2,976,011 号公开了三乙氧基硅烷和烯丙基氯的 Ru-催化的硅氢化反应，生成产率为约 41% 的氯丙基三乙氧基硅烷。美国专利第 5,559,264 号描述了在钌催化剂存在下并且优选在大体上没有溶剂的情况下甲氧基硅烷和烯丙基氯的硅氢化反应，提供氯烷基烷氧基硅烷。Tanaka 等在 *J. Mol. Catal.* 1993, 81, 207-214 中报道了三甲氧基硅烷和烯丙基氯的羰合钌-催化的硅氢化反应，日本专利申请第 8[1996]-261232 号描述了羰合钌的活化作用，在相同反应中其用作硅氢化催化剂。

发明概述

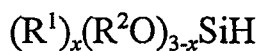
本发明提供了制备以下通式的卤代有机烷氧基硅烷的方法：



其中 R^1 为具有 1-6 个碳原子的烷基， R^2 为具有 1-6 个碳原子的烷基， R^3 为具有 1-6 个碳原子的烷基或氢， R^4 为具有 1-6 个碳原子的烷基、氢或卤素， R^5 为氢或具有 1-6 个碳原子的烷基，X 为卤素并且 x 为 0、1 或 2，所述方法包括使以下通式的卤代烯烃：

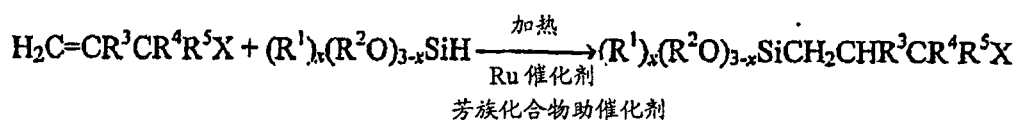


其中 R^3 、 R^4 、 R^5 和 X 具有以上所述的含义，与摩尔过量的以下通式的烷氧基硅烷：



其中 R^1 、 R^2 和 x 具有以上所述的含义，在已加入催化有效量的含钌催化剂和反应促进有效量的给电子芳族化合物的反应介质中反应。该芳族化合物可包含给电子基团以促进反应。另外，该芳族化合物的量应必须足以促进该反应但不抑制该反应。此外，芳族化合物应与钌催化剂一起同时存在于上述的烷氧基硅烷或者催化剂溶液中。

上述卤代烯烃和烷氧基硅烷在钌催化剂和芳族化合物助催化剂的存在下提供卤代有机烷氧基硅烷的反应可视作是根据以下反应进行：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 X 和 x 具有上文所述的含义。

此方法可在现已用于硅氢化反应的各种市场上可买到的设备中进行，包括这种反应可在其中以连续方式进行的设备。

通过综合本方法与例如直接由硅金属和甲醇制备的三甲氧基硅烷源，可避免使用腐蚀性且危险的氢氯硅烷并且消除大量含氯废副产物的产生，这些副产物是使用氢氯硅烷衍生的产物所固有的。

发明详述

已经发现了对于由卤代烯烃和烷氧基硅烷之间的一步硅氢化反应得到高产率的卤代有机烷氧基硅烷重要的若干因素。首先，当在间歇反应的开始混和所有反应物时，在较低温度和较低反应速率下所需的卤代有机烷氧基硅烷的选择性最高。其次，当升高温度来提高反应速率时，选择性可通过限制卤代烯烃在反应混合物中的浓度来维持。第三，当大多数惰性溶剂尤其是芳族溶剂以通常对于反应

溶剂来说相对高的含量使用时，可对速率、选择性或两者产生有害影响，尤其是在间歇体系中。

该方法优选通过在含钨金属催化剂和作为助催化剂的给电子芳族化合物存在下，将卤代烯烃缓慢加到含烷氧基硅烷的反应介质中并且使其以半间歇或连续方法反应而进行。这种添加顺序有效地维持未反应的卤代烯烃在反应介质中的浓度相对于烷氧基硅烷来说最小，因此有效地建立烷氧基硅烷相对于卤代烯烃来说在反应介质中大大摩尔过量。在通常的实践中，添加卤代烯烃到烷氧基硅烷中的最大速率应由反应速率决定，该反应速率部分地依赖于反应温度、催化剂浓度、给电子芳族化合物助催化剂的浓度，并且如本领域的技术人员所了解无论使用小实验室反应器还是很大的工业反应器，该反应速率都部分地依赖于反应设备的传热限制。

优选的加入顺序可以半间歇或连续操作实现。在半间歇操作中，首先将反应器中装入大部分并且优选全部、摩尔过量的烷氧基硅烷。然后，可将芳族化合物和钨催化剂加到烷氧基硅烷中，接着使其与卤代烯烃反应。或者，将卤代烯烃缓慢加到含摩尔过量的烷氧基硅烷的反应器中，烷氧基硅烷和卤代烯烃在钨催化剂和芳族助催化剂的溶液存在下反应。如本文所用，缓慢加入卤代烯烃通常是指速率为每小时每摩尔烷氧基硅烷低于约 3 摩尔卤代烯烃，优选每小时每摩尔烷氧基硅烷等于或低于 1 摩尔卤代烯烃。例如，在半间歇方法中，当在 15 分钟内将 1 摩尔卤代烯烃加到含 2 摩尔烷氧基硅烷的反应器中时，则加入速率为 2 摩尔卤代烯烃/小时小时/摩尔烷氧基硅烷。一旦卤代烯烃已加到反应器中，则使反应继续直到卤代烯烃完全转化。而这很大程度上是温度、催化剂和芳族助催化剂浓度的函数，完全转化通常可在 1-15 小时，更通常 1-10 小时内实现。反应在 1-5 小时内完成并非不常见。一部分的烷氧基硅烷还可与卤代烯烃以混合物形式加入或随卤代烯烃的加入作为单独物流同时加入。

在连续操作中，反应器中通常以烷氧基硅烷对卤代烯烃的摩尔

比为约 1.3 到约 3.0, 优选以约 1.8 到约 2.3 的摩尔比装入卤代烯烃和烷氧基硅烷。这种操作确保了在稳态操作条件下烷氧基硅烷在反应器中适当过量。对于优选的烷氧基硅烷(甲氧基硅烷)和优选的卤代烯烃(烯丙基氯)来说, 优选的摩尔比为约 1.6 到约 2.3。在连续操作中, 可将芳族助催化剂和钌催化剂分别加到卤代烯烃和烷氧基硅烷中, 或优选作为催化剂溶液加到其中已经装入卤代烯烃和烷氧基硅烷的上述单独物流的反应器中。

本发明的方法中所使用的芳族助催化剂必须以反应促进量即低于抑制反应(通过较高的产物纯度和/或较低的副产物如有机烷氧基硅烷和卤代烷氧基硅烷的产量证明)但增加反应产率的量存在于反应介质中。通常, 芳族助催化剂的有效量可为每摩尔钌金属约 1 到约 100 摩尔当量, 优选每摩尔钌金属约 5 到约 50 摩尔当量, 更优选每摩尔钌金属约 20 到约 30 摩尔当量。

其他的硅氢化反应条件如温度、反应物的摩尔比、压力、时间和催化剂浓度并不是严格关键性的。在广泛范围内调节这些因素来经济且安全地使用各种生产设备。这种设备通常应具有对于加热、冷却、搅拌、惰性气氛的维持和纯化(如通过过滤或蒸馏)的规定。因此, 对于本发明的方法来说, 可使用通常用于现有技术中进行大规模工业硅氢化反应的设备, 这些设备包括其中将卤代烯烃加到在含非均质负载型硅氢化催化剂和给电子芳族助催化剂的区域中的回流可冷凝的硅氢化化合物物流中的设备。

反应条件可包括约 50℃到约 130℃的反应温度, 优选约 60℃到约 80℃。通常, 该方法在等于或高于大气压力的压力下进行, 优选大气压力。认识到本发明的方法可在真正的间歇体系中提供高产率的所要的氯烷基烷氧基硅烷; 但是间歇反应通常在较低温度下进行, 因而用较久的反应时间。因此, 硅氢化作用优选在高温下在含钌金属催化剂和芳族助催化剂存在下通过将卤代烯烃加到摩尔过量的烷氧基硅烷中进行。一个特别优选的操作方式(半间歇)包括经一定时

间缓慢将全部卤代烯烃加到含全部烷氧基硅烷的反应器中，得到每小时每摩尔烷氧基硅烷小于3摩尔卤代烯烃的加入速率，例如相对于待加入的全部量的烯丙基卤来说三甲氧基硅烷为约1.6到约2.3摩尔当量。

在一个实施方案中，反应器包含每百万重量份总反应物5-100份水合 RuCl_3 形式的钌。在第二实施方案中，反应介质包含每百万重量份总反应物约15-25份的钌。在另一个实施方案中，反应器包含每百万重量份总反应物5-50份水合 RuCl_3 形式的钌和反应促进有效量的芳族助催化剂，反应在约50℃到约130℃下进行，优选约60℃到约80℃。过量的烷氧基硅烷、钌催化剂和芳族助催化剂可有效地再循环到下一个批次。

因为本发明的方法就卤代烯烃转化为所要卤代有机烷氧基硅烷产物来说几乎是定量的，特别是在烯丙基氯与三甲氧基硅烷反应以提供氯丙基三甲氧基硅烷中，所以不符合需要的副产物的产生大大降低。这降低了将要作为废弃物而破坏或丢弃、将要作为单独物流如通过蒸馏而分离或将从反应体系中排出的物质的量。因为本发明的方法是高度放热的，所以一般来说外部加热不是必需的并且反应时间相对较短。通常，需要从反应产物中除去的显著量的仅有的杂质为少量过量的未反应的烷氧基硅烷、剩余的催化剂和芳族助催化剂。这些可在不纯化的情况下再循环到下一个批次。可能存在于产物中的低含量的剩余卤化物可通过本领域所熟悉的方法中和。若本发明的硅氢化产物用作制备其他有机官能化硅化合物的中间物，那么其在最初合成的纯度可能已足够，可能并不需要进一步纯化，例如通过蒸馏。

当例如应用到制备氯丙基三甲氧基硅烷中时，本发明的方法提供比现有技术中所述的任何一步法或两步法的产物产率更高，以规定量的反应物的摩尔计算。这通过将有效量的芳族助催化剂和有效量的钌催化剂加到反应介质中来完成。该方法使用比本领域所述任

何方法显著更低量的含钌金属催化剂也得到了这样的产率。此外，本发明的方法使用有效量的给电子芳族化合物，其有助于显著增加产量并且减少废弃物。该方法还提供了所用设备的单位体积的较高产率，由于避免了惰性溶剂的使用并且不产生显著量的废弃副产物。本发明中反应物的优选的加入顺序事实上是相对于用于使来自所报道的三氯硅烷与烯丙基氯的铂催化反应的氯丙基三氯硅烷的产率最大来说的。此外，所得产率显著高于报道的三乙基硅烷与烯丙基氯的铂催化反应的产率，后者通过将烯丙基氯加到三乙基硅烷中而最大化，必要时包含三氯硅烷作为硅氢化助催化剂。

虽然并不要求本发明的方法在高于大气压力的压力下进行，但是可使用高压，例如最高达两个大气压，使用封闭反应器以控制烯丙基卤由于不慎可能排放到环境中。若要求反应温度低于烷氧基硅烷的常压沸点，那么可使用低于大气压力的压力。

适用于本文的卤代烯烃包括烯丙基氯、甲基烯丙基氯、3-氯-1-丁烯、3,4-二氯-1-丁烯、2-氯丙烯等。其中，优选烯丙基氯($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$)。

适用于本发明的烷氧基硅烷包括三甲氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷、二甲基甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、甲基二乙氧基硅烷、二甲基乙氧基硅烷、乙基二乙氧基硅烷、二乙基乙氧基硅烷等。这些烷氧基硅烷中，优选乙氧基硅烷，其中更优选三乙氧基硅烷。

含钌金属催化剂和芳族助催化剂必须存在于反应介质中，并且可以溶液形式与烷氧基硅烷或与卤代烯烃一起加入，或两者可在引入反应物的催化区域中以非均质形式存在。含钌金属化合物的各种均质和非均质形式可用作催化剂，用量(基于所含金属计算)可与实际用于工业铂催化硅氢化反应的那些一样低。例如，在约2和300ppm之间钌浓度通常是合适的。

若催化剂活化需要氧，那么一般来说存在于工业原料中，特别是反应物本身中的氧量将足够。这对于羰合钌催化剂尤其成立。若

必需进行进一步催化剂活化,那么这可以简单地通过将稀释氧,例如作为在 N_2 中的 3% O_2 的混合物,加到一种或多种反应物中,或加到反应介质中以提高催化剂所遇到的氧量来完成。当催化剂为钌-膦络合物时,或许可能更需要单独的活化。

合适的含钌金属催化剂可选自包括下列的均质和非均质的含钌金属化合物和络合物: $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$ 、环辛二烯- $RuCl_2$ 、 $RuCl_3$ 、 $(Ph_3P)_2Ru(CO)_2Cl_2$ 、 $(Ph_3P)_3Ru(CO)H_2$ 、Fe 载 Ru、 Al_2O_3 载 Ru、碳载 Ru、 $Ru(AcAc)_3$ 、 $RuBr_3$ 等,其中 Ph 为苯基,AcAc 为乙酰丙酮基。

仅包含三苯基膦、氢和氯配体的钌络合物构成含钌金属化合物如 $(Ph_3P)_3RuCl_2$ 、 $(Ph_3P)_3RuHCl$ 和 $(Ph_3P)_3RuH_2$ 对于存在或不存在氧的三甲氧基硅烷与卤代烯烃的反应来说不适合作为催化剂。这种催化活性的缺乏与探讨烯丙基氯与三乙氧基硅烷的硅氢化作用的早先研究者的结果一致。若存在膦配体,那么还应存在除了氢或氯之外的配体或者除了氢或氯之外还存在其他配体,例如羰基和烯烃配体,可能需要稍微较高量的活化氧。虽然包含芳族化合物的钌络合物例如 $(\pi$ -芳烃)钌络合物以及相对于钌金属至少一摩尔当量的该芳族化合物同样合适。 $(\pi$ -芳烃)钌络合物的实例有氯化(对异丙基甲苯)合钌(II)二聚物(chloride dimer)或氯化(苯)合钌(II)二聚物。

优选的钌催化剂为氯化钌化合物,最优选水合 $RuCl_3$ 。来自一个批次的催化剂可再循环到下一个批次而无显著的活性损失。催化剂用量可在基于每百万份总反应物进料 1.0-300 份所含 Ru 金属范围内,优选 5-50 份。

合适的芳族化合物例如包括苯、乙苯、二乙苯、三乙苯、正丁基苯、二叔丁基苯、联苯、甲苯、叔丁基甲苯、苯甲醚、1-苯基己烷、1-苯基十二烷、Nalkylene®(C_8 - C_{12} 的正烷基苯的混合物)、Therminol®(乙苯和联苯异构体的混合物)、间二甲苯、均三甲苯、对异丙基甲苯、二苯甲烷、三苯甲烷、苯基醚、吩噻嗪和联苯,其量

可为每摩尔钨金属约 1 到约 100 摩尔当量, 优选每摩尔钨金属约 5 到约 50 摩尔当量, 更优选每摩尔钨金属约 20 到约 30 摩尔当量。

本发明的方法的卤代有机烷氧基硅烷产物可通过标准方法如通过蒸馏纯化, 或在将其用作随后制备的中间体的情况下, 其可直接使用而无需中间的纯化。

如上所述, 反应还可以连续方式通过将烷氧基硅烷和卤代烯烃反应物按所要摩尔过量的硅烷加到反应器中进行。在稳定状态下, 反应器将包含与产物卤代有机烷氧基硅烷混合的充分过量的烷氧基硅烷以提供基本定量产生的所要产物。过量的烷氧基硅烷可方便地从产品流中回收且再循环。

尽管本发明的精确范围在附加的权利要求中加以阐述, 但是下列具体的实施例说明了本发明的某些方面, 更具体来说, 指出了用于评价该方法的其的各个方面。但是, 这些实施例仅仅是出于说明性目的而阐述, 并且不将其看作是对本发明的限制。缩写 g、ppm、equiv.、GC 和 TMS 分别表示克、百万分率、摩尔当量、气相色谱法和三甲氧基硅烷。温度以摄氏度给出。产率百分数除通过根据真空蒸馏的产物的实际重量确定的产量外通过 GC 使用内标物来确定。除非另有说明, 否则所有的反应都在实验室玻璃器皿中在常压下氮惰性气氛中进行。在各实施例中, 产物结构通过 GC、GC/质谱分析法、红外光谱或核磁共振鉴别。

以下实施例中的所有反应都在氮气下进行。使用烯丙基氯、甲基烯丙基氯、三甲氧基硅烷和水合 RuCl_3 , 而无需进一步纯化。TMS 使用 5 塔板奥氏蒸馏塔(Oldershaw column)在常压下蒸馏, 并且储存在玻璃或不锈钢瓶中。典型的 TMS 纯度为约 98%(重量/重量)。所有的 GC 数据都以重量(质量)%(重量/重量)表示并且对于过量的 TMS 使其标准化。

以下为出现在实施例中的缩写和商品名及其描述:

<u>缩写</u>	<u>描述</u>
TMS	三甲氧基硅烷
Cl-TMOS	氯三甲氧基硅烷
TMOS	四甲氧基硅烷
Propyl-TMS	正丙基三甲氧基硅烷
Cl-CPTMS	3-氯丙基氯二甲氧基硅烷
CPTMS	3-氯丙基三甲氧基硅烷
Bis TMS Propane	双(三甲氧基甲硅烷基)丙烷
Isobutyl-TMS	异丁基三甲氧基硅烷
Cl-CIBTMS	3-氯异丁基氯二甲氧基硅烷
CIBTMS	3-氯异丁基三甲氧基硅烷
Bis TMS Isobutane	双(三甲氧基甲硅烷基)异丁烷
Nalkylene [®]	由 C ₈ 到 C ₁₂ 正烷基苯组成的混合物
Therminol [®]	乙苯、联苯和相关异构体的混合物。

实施例 1

在环境温度下，将 29.02g 三甲氧基硅烷(0.2351 摩尔)用 0.016g 甲苯和 0.025g 3.85% Ru(重量/重量)的水合氯化钌(III)的甲醇溶液(24ppm Ru)处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热，在 80℃下将其用 11.2g 烯丙基氯(0.1449 摩尔)处理。经一个小时加入烯丙基氯，同时维持三甲氧基硅烷溶液在 78-83℃之间。这添加完成之后，使反应维持在 80℃下历时 1 小时。此后，用 GC 分析溶液。这个反应的 GC 数据为：

烯丙基氯	丙基氯	Cl-TMOS	TMOS	Propyl-TMS	Cl-CPTMS	CPTMS
0.095	0.107	0.121	2.850	1.846	0.164	92.529

实施例 2

在环境温度下，将 28.91g 三甲氧基硅烷(0.2342 摩尔)用 0.056g 甲苯和 0.025g 3.85% Ru(重量/重量)的水合氯化钌(III)的甲醇溶液

(24ppm Ru)处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热,在 80℃下将其用 11.2g 烯丙基氯(0.1449 摩尔)处理。经一个小时加入烯丙基氯,同时维持三甲氧基硅烷溶液在 78-83℃之间。这添加完成之后,使反应维持在 80℃下历时 1 小时。此后,用 GC 分析溶液。这个反应的 GC 数据为:

烯丙基氯	丙基氯	Cl-TMOS	TMOS	Propyl-TMS	Cl-CPTMS	CPTMS
0.001	0.088	1.267	3.242	1.498	0.340	88.904

实施例 3

在环境温度下,将 28.91g 三甲氧基硅烷(0.2342 摩尔)用 0.64g 甲苯和 0.050g 3.85% Ru(重量/重量)的水合氯化钌(III)的甲醇溶液(47ppm Ru)处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热,在 80℃下将其用 11.2g 烯丙基氯(0.1449 摩尔)处理。经一个小时加入烯丙基氯,同时维持三甲氧基硅烷溶液在 78-83℃之间。这添加完成之后,使反应维持在 80℃下历时 1 小时。此后,用 GC 分析溶液。这个反应的 GC 数据为:

烯丙基氯	丙基氯	Cl-TMOS	TMOS	Propyl-TMS	Cl-CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
2.929	0.087	1.007	2.377	1.237	0.679	87.310	0.297

实施例 4

在环境温度下,将 28.91g 三甲氧基硅烷(0.2342 摩尔)用 0.64g 甲苯和 0.050g 3.85% Ru(重量/重量)的水合氯化钌(III)的甲醇溶液(47ppm Ru)处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热,在 80℃下将其用 11.2g 烯丙基氯(0.1449 摩尔)处理。经一个小时加入烯丙基氯,同时维持三甲氧基硅烷溶液在 78-83℃之间。这添加完成之后,使反应维持在 80℃下历时 1 小时。此后,用 GC 分析溶液。这个反应的 GC 数据为:

烯丙基氯	丙基氯	Cl-TMOS	TMOS	Propyl-TMS	Cl-CPTMS	CPTMS
18.461	0.449	1.619	3.691	0.340	0.546	66.719

实施例 5

在环境温度下, 将 28.67g 三甲氧基硅烷(0.2323 摩尔)用 0.016g Therminol® 59 和 0.020g 3.85% Ru(重量/重量)的水合氯化钌(III)的甲醇溶液(19ppm Ru)处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热, 在 78℃下将其用 11.2g 烯丙基氯(0.1449 摩尔)处理。经一个小时加入烯丙基氯, 同时维持三甲氧基硅烷溶液在 78-83℃之间。这添加完成之后, 使反应维持在 80℃下历时 1 小时。此后, 用 GC 分析溶液。这个反应的 GC 数据为:

烯丙基 氯	丙基氯	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.041	0.075	0.970	1.693	1.055	0.123	93.675	0.155

实施例 6

在环境温度下, 将 150.34g 三甲氧基硅烷(1.2203 摩尔)用 0.280g 乙苯和 0.080g 3.85% Ru(重量/重量)的水合氯化钌(III)的甲醇溶液(23ppm Ru)处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热, 在 80℃下将其用 59.56g 烯丙基氯(0.7705 摩尔)处理。经一个小时加入烯丙基氯, 同时维持三甲氧基硅烷溶液在 80-81℃之间。这添加完成之后, 使反应维持在 80℃下历时 1 小时。此后, 用 GC 分析溶液。这个反应的 GC 数据为:

烯丙基 氯	丙基氯	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.135	0.115	0.837	1.896	1.167	0.206	90.320	0.115

实施例 7

在环境温度下, 将 160.78g 三甲氧基硅烷(1.3056 摩尔)用 0.140g 正丁基苯和 0.080g 3.85% Ru(重量/重量)的水合氯化钌(III)的甲醇溶液(22ppm Ru)处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热, 在 80℃下将其用 63.72g 烯丙基氯(0.8243 摩尔)处理。经一个小时加入烯丙基氯, 同时维持三

甲氧基硅烷溶液在 80-81℃之间。这添加完成之后,使反应维持在 80℃下历时 1 小时。此后,用 GC 分析溶液。这个反应的 GC 数据为:

烯丙基 氯	丙基氯	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.051	0.155	0.942	1.859	1.314	0.284	91.918	0.395

实施例 8

在环境温度下,将 161.96g 三甲氧基硅烷(1.3147 摩尔)用 0.110g 苯甲醚和 0.080g 3.85% Ru(重量/重量)的水合氯化钌(III)的甲醇溶液(22ppm Ru)处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热,在 80℃下将其用 64.17g 烯丙基氯(0.8301 摩尔)处理。经一个小时加入烯丙基氯,同时维持三甲氧基硅烷溶液在 80-81℃之间。这添加完成之后,使反应维持在 80℃下历时 1 小时。此后,用 GC 分析溶液。这个反应的 GC 数据为:

烯丙基 氯	丙基氯	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.001	0.223	1.019	2.245	1.460	0.379	91.213	0.472

实施例 9

在环境温度下,将 165.22g 三甲氧基硅烷(1.3413 摩尔)用 0.170g 二苯甲烷和 0.080g 3.85% Ru(重量/重量)的水合氯化钌(III)的甲醇溶液(22ppm Ru)处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热,在 80℃下将其用 65.47g 烯丙基氯(0.8469 摩尔)处理。经一个小时加入烯丙基氯,同时维持三甲氧基硅烷溶液在 80-81℃之间。这添加完成之后,使反应维持在 80℃下历时 1 小时。此后,用 GC 分析溶液。这个反应的 GC 数据为:

烯丙基 氯	丙基氯	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.001	0.178	0.947	1.898	1.318	0.257	92.112	0.386

实施例 10

在环境温度下, 将 28.34g 三甲氧基硅烷(0.2296 摩尔)用 0.024g 联苳和 0.020g 3.85% Ru(重量/重量)水合氯化钌(III)溶液的甲醇溶液处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热, 在 78℃ 下将其用 11.2g 烯丙基氯(0.1449 摩尔)处理。经一个小时加入烯丙基氯, 同时维持三甲氧基硅烷溶液在 78-83℃ 之间。这添加完成之后, 使反应维持在 80℃ 下历时 1 小时。此后, 用 GC 分析溶液。这个反应的 GC 数据为:

烯丙基 氯	丙基氯	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.029	0.127	0.768	1.616	1.064	0.287	93.399	0.197

实施例 11

在环境温度下, 将 165.22g 三甲氧基硅烷(1.3416 摩尔)用 0.250g 三苯甲烷和 0.080g 3.85% Ru(重量/重量)的水合氯化钌(III)的甲醇溶液(22ppm Ru)处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热, 在 80℃ 下将其用 65.48g 烯丙基氯(0.8470 摩尔)处理。经一个小时加入烯丙基氯, 同时维持三甲氧基硅烷溶液在 80-81℃ 之间。这添加完成之后, 使反应维持在 80℃ 下历时 1 小时。此后, 用 GC 分析溶液。这个反应的 GC 数据为:

烯丙基 氯	丙基氯	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.012	0.168	1.222	2.069	1.890	0.535	90.319	0.487

实施例 12

在环境温度下, 将 28.61g 三甲氧基硅烷(0.2318 摩尔)用 0.024g 联苳和 0.020g 3.85% Ru(重量/重量)水合氯化钌(III)溶液的甲醇溶液处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热, 在 60℃ 下将其用 11.2g 烯丙基氯(0.1449 摩尔)处理。经一个小时加入烯丙基氯, 同时维持三甲氧基硅烷溶液在 60-63℃ 之间。这添加完成之后, 使反应维持在 60℃ 下历时

1 小时。此后，用 GC 分析溶液。这个反应的 GC 数据为：

烯丙基 氯	丙基氯	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
11.943	0.409	0.842	2.708	0.787	0.657	79.287	0.276

实施例 13

在环境温度下，将 161.16g 三甲氧基硅烷(1.3082 摩尔)用 0.190g 联苳和 0.80g 3.85% Ru(重量/重量)水合氯化钌(III)溶液的甲醇溶液(22ppm Ru)处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热，在 70℃下将其用 63.85g 烯丙基氯(0.8260 摩尔)处理。经一个小时加入烯丙基氯，同时维持三甲氧基硅烷溶液在 70-72℃之间。这添加完成之后，使反应维持在 70℃下历时 1 小时。此后，用 GC 分析溶液。这个反应的 GC 数据为：

烯丙基 氯	丙基氯	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.062	0.155	0.657	1.558	0.908	0.908	93.411	0.325

实施例 14

在环境温度下，将 28.41g 三甲氧基硅烷(0.2302 摩尔)用 0.032g 联苳和 0.020g 3.85% Ru(重量/重量)水合氯化钌(III)溶液的甲醇溶液处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热，在 78℃下将其用 11.2g 烯丙基氯(0.1449 摩尔)处理。经一个小时加入烯丙基氯，同时维持三甲氧基硅烷溶液在 78-83℃之间。这添加完成之后，使反应维持在 80℃下历时 1 小时。此后，用 GC 分析溶液。这个反应的 GC 数据为：

烯丙基 氯	丙基氯	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.029	0.113	0.711	1.541	0.962	0.191	93.864	0.152

实施例 15

在环境温度下, 将 163.03g 三甲氧基硅烷(1.3248 摩尔)用 0.25g 联苳和 0.100g 3.85% Ru(重量/重量)水合氯化钌(III)溶液的甲醇溶液处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热, 在 95℃下将其用 64.66g 烯丙基氯(0.8364 摩尔)处理。经一个小时加入烯丙基氯, 同时维持三甲氧基硅烷溶液在 94-96℃之间。这添加完成之后, 使反应维持在 95℃下历时 1 小时。此后, 用 GC 分析溶液。这个反应的 GC 数据为:

烯丙基 氯	丙基氯	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.239	0.157	1.695	2.175	2.197	0.296	88.911	0.470

实施例 16

在环境温度下, 将 28.32g 三甲氧基硅烷(0.2294 摩尔)用 0.036g 2.23% Ru(重量/重量)氯化(对异丙基甲苯)合钌(II)二聚物的二氯甲烷溶液处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热, 在 78℃下将其用 11.2g 烯丙基氯(0.1449 摩尔)处理。经一个小时加入烯丙基氯, 同时维持三甲氧基硅烷溶液在 78-83℃之间。这添加完成之后, 使反应维持在 80℃下历时 1 小时。此后, 用 GC 分析溶液。这个反应的 GC 数据为:

烯丙基 氯	丙基氯	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.048	0.158	1.097	1.806	1.304	0.088	92.189	0.326

实施例 17

在环境温度下, 将 160.07g 三甲氧基硅烷(1.3008 摩尔)用由 0.074g 甲苯、0.120g 水合氯化钌(III)和 62g 甲醇(每摩尔 Ru 1.7 摩尔当量甲苯)组成的催化剂溶液处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热, 在 80℃下将其用 63.40g 烯丙基氯(0.8213 摩尔)处理。经一个小时加入烯丙基氯, 同时维持三甲氧基硅烷溶液在 79-82℃之间。这添加完成之后, 使反应维持在 80℃下历时 1 小时。此后, 用 GC 分析溶液。这个反

应的 GC 数据为:

烯丙基 氯	丙基氯	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.048	0.158	1.097	1.806	1.304	0.088	92.189	0.326

催化剂溶液

两种溶液通过溶解水合氯化钌(III)在甲醇中并且在环境温度下用规定量的二苯甲烷处理该溶液来制备:

催化剂溶液	A	B
水合 RuCl_3	1.034g	1.047g
二苯甲烷	7.070g	3.570g
甲醇	9.316g	9.433g
二苯甲烷与 Ru 的摩尔比	10:1	5:1

混合后, 所得溶液待用。

实施例 18

在环境温度下, 将 163.93g 三甲氧基硅烷(1.3330 摩尔)用 0.200g 如上所制备的催化剂溶液 A (21ppm Ru)处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热, 在 80℃下将其用 64.89g 烯丙基氯(0.8394 摩尔)处理。经一个小时加入烯丙基氯, 同时维持三甲氧基硅烷溶液在 79-81℃之间。这添加完成之后, 使反应维持在 80℃下历时 1 小时。此后, 用 GC 分析溶液。这个反应的 GC 数据为:

烯丙基 氯	丙基氯	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.001	0.139	0.751	1.499	1.162	0.101	93.970	0.302

实施例 19

经 8 小时(四次周转(turnvoer)), 使用注射泵将三甲氧基硅烷以

1.47g/分钟的速率，烯丙基氯以 0.78g/分钟的速率，所制备的催化剂溶液 B 以 0.167mL/小时速率加入 1 升玻璃反应器中。在该搅拌式反应器中维持恒定量以使停留时间为 2 小时。反应器维持在 75℃。催化剂负载为约 20ppm Ru，三甲氧基硅烷与烯丙基氯的比率维持在约 2.0:1.0。在反应器上使用水冷凝器。开始时，反应器包含约 53%氯丙基三甲氧基硅烷、约 41%三甲氧基硅烷和约 20ppm Ru(重量/重量)。反应器中粗 CPTMS 的组成用四次周转的平均 GC 重量%和标准偏差表示如下：

烯丙基氯	丙基氯	TMS	Cl-TMOS	TMOS	Propyl-TMS	Cl-CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.033 ±0.002	0.399 ±0.020	41.697 ±0.891	0.518 ±0.025	0.971 ±0.093	0.591 ±0.042	0.155 ±0.034	54.166 ±0.885	0.102 ±0.023

在连续操作期间，将反应器中的物质从 15 塔板奥氏蒸馏塔的顶端连续进料至第二塔板。塔再沸器温度维持在 167-169℃。轻物质(lite)与新鲜的三甲氧基硅烷一起以 1.17g/分钟的速率再循环到反应器中。轻物质的组成用四次周转的平均 GC 重量%和标准偏差表示如下：

烯丙基氯	丙基氯	TMS	Cl-TMOS	TMOS	Propyl-TMS	Cl-CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.053 ±0.050	0.877 ±0.332	97.022 ±0.374	0.081 ±0.038	0.142 ±0.033	0.029 ±0.020	0.012 ±0.020	0.024 ±0.008	0.000 ±0.000

将来自塔再沸器单元的汽提物质连续进料到 CPTMS 贮存器。经 8 小时(四次周转)，以 2.21g/分钟的速率收集所得粗 CPTMS，其组成用四次周转的平均 GC 重量%和标准偏差表示如下：

烯丙基氯	丙基氯	TMS	Cl-TMOS	TMOS	Propyl-TMS	Cl-CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.000 ±0.000	0.000 ±0.000	3.475 ±0.183	0.672 ±0.086	1.526 ±0.156	1.002 ±0.119	0.260 ±0.159	91.309 ±0.473	0.226 ±0.102

实施例 20

在环境温度下, 将 28.48g 三甲氧基硅烷(0.2307 摩尔)用 0.034g 联苳和 0.033g 3.85% Ru(重量/重量)水合氯化钌(III)的甲醇溶液(30ppm Ru)处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热, 在 80℃ 下将其用 13.30g 甲基烯丙基氯(0.1454 摩尔)处理。经一个小时加入甲基烯丙基氯, 同时维持三甲氧基硅烷溶液在 78-83℃ 之间。这添加完成之后, 使反应维持在 80℃ 下历时 1 小时。此后, 用 GC 分析溶液。这个反应的 GC 数据为:

甲基烯 丙基氯	异丁基 氯	Cl- TMOS	TMOS	Isobutyl- TMS	Cl- CIBTMS	CIBTMS	Bis TMS isobutane
0.471	1.404	0.872	1.588	2.054	0.058	90.457	0.306

比较实施例 1

在环境温度下, 将 154.92g 三甲氧基硅烷(1.2581 摩尔)用 0.070g 3.85% Ru(重量/重量)水合氯化钌(III)的甲醇溶液(23ppm Ru)处理并且加热。在 80℃ 下, 将该三甲氧基硅烷溶液用 61.40g 烯丙基氯(0.7943 摩尔)处理。观察到放热反应, 并且在整个烯丙基氯加入过程中使三甲氧基硅烷溶液维持在 79-81℃。使用注射泵经 1 小时将烯丙基氯加入。这添加完成之后, 使反应维持在 80℃ 下历时 1 小时。此后, 将反应冷却至环境温度, 接着进行分析。这个反应的 GC 数据为:

烯丙基 氯	丙基氯	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.026	0.388	1.600	3.784	2.599	1.266	86.249	0.833

比较实施例 2

在环境温度下, 将 156.57g 三甲氧基硅烷(1.2723 摩尔)用 0.080g 3.85% Ru(重量/重量)水合氯化钌(III)的甲醇溶液(23ppm Ru)处理并且加热。在 80℃ 下, 将该三甲氧基硅烷溶液用 62.10g 烯丙基氯(0.8033 摩尔)处理。观察到放热反应, 并且在整个烯丙基氯加入过程中使三

甲氧基硅烷溶液维持在 79-81℃。使用注射泵经 1 小时将烯丙基氯加入。这添加完成之后，使反应维持在 80℃ 下历时 1 小时。此后，将反应冷却至环境温度，接着进行分析。这个反应的 GC 数据为：

烯丙基 氯	丙基氯	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.020	0.349	1.585	3.350	2.554	1.314	86.692	1.039

比较实施例 3

除了所用的烯丙基氯购自 Aldrich Chemical 外，实施例 3 与比较实施例 1 一样进行。这个反应的 GC 数据为：

烯丙基 氯	丙基氯	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.047	0.178	1.438	3.015	1.817	0.636	88.109	0.938

比较实施例 4

除了所用的烯丙基氯购自 Aldrich Chemical 外，实施例 4 与比较实施例 1 一样进行。这个反应的 GC 数据为：

烯丙基 氯	丙基氯	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTMS	CPTMS	Bis TMS Propane
0.047	0.160	1.083	3.040	1.611	0.505	88.734	0.526

表 1. 用于评价烯丙基氯和三甲氧基硅烷的 Ru-催化的硅氢化反应的 GC 数据。

比较实 施例	芳族化合物	烯丙基 氯	丙基氯	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTM S	CPTMS	Bis TMS Propane
1	Dow Chemical 烯 丙基氯	0.026	0.388	1.600	3.784	2.599	1.266	86.249	0.833

2	Dow Chemical 烯 丙基氯	0.020	0.349	1.585	3.350	2.554	1.314	86.692	1.039
3	Aldrich Chemical 烯 丙基氯	0.047	0.178	1.438	3.015	1.817	0.636	88.109	0.938
4	Aldrich Chemical 烯 丙基氯	0.047	0.160	1.083	3.040	1.611	0.505	88.734	0.526
	比较实施例 1-4 的平均值	0.035	0.269	1.427	3.297	2.145	0.930	87.446	0.834
	标准偏差	±0.012	±0.101	±0.208	±0.310	±0.438	±0.363	±1.012	±0.192

所有的反应都使用相对于烯丙基氯 60%摩尔过量的 TMS、20-30ppm Ru(水合 RuCl_3 甲醇溶液)在 78-83℃ 下进行, 其中用 1 个小时加入烯丙基氯, 接着在 78-83℃ 下进行 1 小时。所有的 GC 数据通过用以下值除各组分的 GC 值对于过量 TMS 来归一化: (100.0-TMS 的 GC 值)。所有的 GC 数据由 SV Chrom 实验室人员得到。

比较实施例 5

这个比较实施例类似于由 Schilling Jr.和 Bowman 在美国专利第 6,015,920 号中所报道的实施例 1 来进行。经 8 小时(4 次周转), 将新鲜的三甲氧基硅烷以 1.45g/分钟、烯丙基氯以 0.78g/分钟和 3.85% Ru(重量/重量)氯化钨(III)溶液的甲醇溶液以 0.114mL/小时加到 1 升玻璃反应器中。在该搅拌式反应器中维持恒定量以使停留时间为 2 小时。反应器维持在 75℃。催化剂负载为约 20ppm Ru, 三甲氧基硅烷与烯丙基氯的比率维持在约 2.0:1.0。在反应器上使用水冷凝器。开始时, 反应器包含约 53%氯丙基三甲氧基硅烷、约 41%三甲氧基硅烷和约 20ppm Ru(重量/重量)。反应器中的粗 CPTMS 的组成用四次周转的平均 GC 重量%和标准偏差表示如下:

烯丙基 氯	丙基氯	TMS	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- TMS	Cl- CPTM S	CPTM S	Bis TMS Propan e
0.014	0.438	40.717	0.825	1.656	0.975	0.417	52.880	0.406
±0.014	±0.032	±1.992	±0.065	±0.307	±0.071	±0.030	±1.924	±0.070

在连续操作期间，将反应器中的物质从 15 塔板奥氏蒸馏塔的顶端连续进料至第二塔板。塔再沸器温度维持在 167-169℃。轻物质以 1.16g/分钟的速率与新鲜的三甲氧基硅烷一起再循环到反应器中。轻物质的组成用四次周转的平均 GC 重量%和标准偏差表示如下：

烯丙基 氯	丙基 氯	TMS	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- -TMS	Cl- CPTM S	CPTM S	Bis TMS Propan e
0.187	1.449	96.290	0.119	0.236	0.043	0.000	0.177	0.000
±0.133	±0.345	±0.348	±0.054	±0.049	±0.010	±0.000	±0.031	±0.000

将来自塔再沸器单元的汽提物质连续进料至 CPTMS 贮存器中。经过 8 小时(4 次周转)，以 2.21g/分钟的速率收集所得粗 CPTMS，其组成用四次周转的平均 GC 重量%和标准偏差表示如下：

烯丙基 氯	丙基 氯	TMS	Cl- TMOS	TMOS	Propyl- -TMS	Cl- CPTM S	CPTM S	Bis TMS Propan e
0.000	0.001	3.271	1.128	2.537	1.752	0.747	87.935	0.728
±0.000	±0.001	±0.599	±0.139	±0.244	±0.210	±0.076	±0.909	±0.035

比较实施例 6

在环境温度下，将 28.73g 三甲氧基硅烷(0.2328 摩尔)用 0.033g 3.85% Ru(重量/重量)水合氯化钌(III)的甲醇溶液(30ppm Ru)处理。将该三甲氧基硅烷溶液加热，在 80℃下将其用 13.30g 甲基烯丙基氯(0.1454 摩尔)处理。经一个小时加入甲基烯丙基氯，同时维持三甲氧基硅烷溶液在 78-83℃之间。这添加完成之后，使反应维持在 80℃下历时 1 小时。此后，用 GC 分析溶液。这个反应的 GC 数据为：

甲基烯 丙基氯	异丁基 氯	Cl- TMOS	TMOS	异丁基- TMS	Cl- CIBTM S	CIBTM S	Bis TMS Isobuta ne
0.428	2.950	1.686	6.462	3.532	1.485	71.835	3.915