



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 234 425 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 / 273 000 0

(22) 04.02.85

(44) 02.04.86

(71) Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 4020 Halle, Universitätsplatz 10, DD

(72) Issleib, Kurt, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Balszuweit, Arno, Dr. Dipl.-Chem.; Krech, Friedrich, Dr. Dipl.-Chem.;
Dathe, Sigrid, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Trimethylbromsilan

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trimethylbromsilan durch Umsetzung von Hexamethyldisiloxan bzw. Gemischen, bestehend aus Hexamethyldisiloxan und Trimethylbromsilan mit weißem Phosphor und Brom im Molverhältnis von etwa 2 bis 2,5:1:2,5 bei erhöhter Temperatur unter Schutzgas. Die Reaktionsmischungen werden destillativ in Trimethylbromsilan und eine weiter verwendbare Sumpffraktion getrennt, welche in einem zweiten Verfahrensschritt mit Hexamethyldisiloxan umgesetzt und destillativ vom resultierenden HMDS/Me₃SiBr-Gemisch getrennt wird. Das Gemisch wird entsprechend der obenstehenden Verfahrensstufe eingesetzt und der Destillationsrückstand wird zur Rückführung am Phosphor gebundener Trimethylsilylanteile mittels Wasser hydrolysiert. Trimethylbromsilan wird als selektives Entalkylierungsmittel für Phosphorsäureester bzw. als Silylierungsmittel für Polyhydroxysterioide verwendet.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Trimethylbromsilan, **gekennzeichnet dadurch**, daß Hexamethyldisiloxan allein, bzw. ein Gemisch mit Trimethylbromsilan, mit weißem Phosphor und Brom im Molverhältnis von HMDS:P:Br₂ wie 2 bis 2,5:1:2,5 bei erhöhter Temperatur unter Schutzgas umgesetzt und destillativ in Trimethylbromsilan und eine weiter verwendbare Sumpffraktion getrennt werden, welche in einem zweiten Verfahrensschritt mit 2 bis 2,5 Mol Hexamethyldisiloxan bei erhöhter Temperatur umgesetzt und destillativ vom resultierenden Hexamethyldisiloxan–Trimethylbromsilan–Gemisch getrennt wird, wobei das Gemisch entsprechend der obenstehenden Verfahrensstufe eingesetzt und der Destillationsrückstand zur Rückführung restlicher am Phosphor gebundenen Trimethylsilylanteile mittels Wasser zersetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Mischen der Reaktionskomponenten bei 50-80°C erfolgt und während der gesamten Umsetzung kein überschüssiges Brom im Gemisch vorliegt.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die anfallenden Destillationsrückstände mehrfach mit Hexamethyldisiloxan umgesetzt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Verfahren kontinuierlich durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

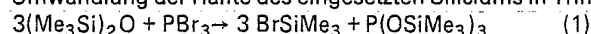
Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Trimethylbromsilan. Trimethylbromsilan wird als selektives Entalkylierungsmittel z.B. zur Umwandlung von Alkylphosphonsäureestern bzw. als Silylierungsreagenz für Polyhydroxysteroiden verwendet.
(Tetrahedron Letters 155 [1977]; Steroids 17, 377 [1971])

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Trimethylbromsilan kann nach verschiedenen bekannten Verfahren hergestellt werden, die, ausgehend von Hexamethyldisiloxan, eine Bromierung des Siliciums durch Umsetzung mit Metallbromiden, beispielsweise Magnesium–bromid–chlorid in Gegenwart von wasserfreiem Bromwasserstoff, durch Umsetzung mit Phosphortribromid oder durch Reaktion mit verschiedenen Phosphor–(V)–bromiden erreichen.

Die bekannten Verfahren besitzen verschiedene Nachteile. Beispielsweise sind die Ausgangsprodukte Magnesium–bromid–chlorid und wasserfreier Bromwasserstoff teuer bzw. schwer zugänglich (DDR-WP 12295).

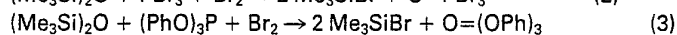
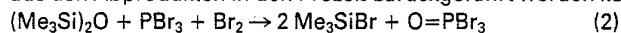
Die Umsetzung von PBr₃ und Hexamethyldisiloxan in Gegenwart eines Katalysators gestattet gemäß Gleichung 1 nur die Umwandlung der Hälfte des eingesetzten Siliciums in Trimethylbromsilan.



Gilliam, W.F.; Meals, R.N.; Sauer, R.O. J. Am. Chem. Soc. 68, 1161 (1946)

Voronkov, M.C.; Skorik, Iu.I.; Zh. Obshch. Khim. 35, 106 (1965)

Die Verfahren mit Phosphor–(V)–bromiden nutzen im Falle des PBr₃ gemäß Gleichung 2 nur annähernd 40% des eingesetzten Broms bzw. erfordern die Verwendung zusätzlicher organischer Verbindungen (Gl. 3) wie (PhO)₃PBr₂, die nur kostenaufwendig aus den Abprodukten in den Prozeß zurückgeführt werden können. (DDR-WP 204095)



Der wesentliche Nachteil dieser Verfahren besteht aber darin, daß durch Umsetzung eines Mols Phosphorverbindung maximal nur 2 Äquivalente Bromsilan gewonnen werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Trimethylbromsilan, ausgehend von billigen Startprodukten und unter einfachen Reaktionsbedingungen, wobei eine annähernd quantitative und verlustlose Umwandlung des eingesetzten Siliciums, eine bedeutend höhere als bisher bekannte Ausnutzung des eingesetzten Broms und eine vollständige Verwertbarkeit aller Endprodukte angestrebt wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung ist ein neues Verfahren zur Herstellung von Trimethylbromsilan. Es wurde gefunden, daß überraschenderweise durch Umsetzung von Hexamethyldisiloxan allein, bzw. im Gemisch mit Trimethylbromsilan, mit weißem Phosphor und Brom im Molverhältnis von HMDS:P:Br₂ wie 2 bis 2,5:1:2,5 bei erhöhter Temperatur durch nachfolgende destillative Trennung Trimethylbromsilan und eine weiter verwendbare Sumpffraktion erhalten werden. Die Sumpffraktion wird in einem zweiten Verfahrensschritt mit weiteren 2 bis 2,5 Mol Hexamethyldisiloxan bei erhöhter Temperatur umgesetzt und destillativ vom resultierenden Trimethylbromsilan–Hexamethyldisiloxan–Gemisch getrennt.

Das Gemisch wird entsprechend der obenstehenden ersten Verfahrensstufe eingesetzt und der Destillationsrückstand der zweiten Verfahrensstufe zur Rückführung von restlichen am Phosphor gebundenen Trimethylsilylanteile mit Wasser zu Phosphorsäure, Bromwasserstoffsäure und Hexamethyldisiloxan umgesetzt.

Die Reaktionstemperatur wird zu Beginn der Umsetzung zweckmäßig oberhalb des Schmelzpunktes des weißen Phosphors bei 50-80°C gehalten und nach Zusatz von 50-80% der berechneten Menge Brom unter langsamer Zugabe des restlichen Broms auf 80-90°C gesteigert, wobei die Reaktion grundsätzlich so geführt wird, daß während der gesamten Umsetzung kein überschüssiges Brom im Gemisch vorliegt.

Anschließend wird das Reaktionsgemisch mehrere Stunden (5-10) unter Rückfluß erhitzt. Die nachfolgende destillative Abtrennung des Trimethylbromsilans wird bis zu einer Sumpftemperatur von 150-170°C ausgeführt, wodurch sich die Ausbeute beträchtlich erhöht.

Gegenüber herkömmlichen Verfahren, die, wie bereits erwähnt, nur 2 der eingesetzten Äquivalente Brom nutzen, werden hier bereits im ersten Verfahrensschritt etwa 3,5 Äquivalente Brom in Trimethylbromsilan überführt.

Die Umsetzung des Destillationsrückstandes des ersten Verfahrensschrittes mit Hexamethyldisiloxan bietet den weiteren erheblichen Vorteil, daß durch Destillation im zweiten Verfahrensschritt etwa ein weiteres Äquivalent Bromsilan im Gemisch mit dem überschüssigen Hexamethyldisiloxan gewonnen werden kann, d.h. etwa 90% des eingesetzten Broms können nach dieser Verfahrensweise zu Trimethylbromsilan umgesetzt werden.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist die Verwendung von Brom und elementarem Phosphor, statt der Phosphorbromide, deren Herstellung und Handhabung aufwendig ist.

Es ist vorteilhaft, daß weißer Phosphor ohne Komplikationen unter den angegebenen Reaktionsbedingungen mit Hexamethyldisiloxan und auch mit Trimethylbromsilan gemischt werden kann. Bei größeren Reaktionseinsätzen ist eine kontinuierliche Verfahrensweise zu bevorzugen, wobei zu Beginn das Reaktionsgefäß mit Trimethylbromsilan–Hexamethyldisiloxan–Gemisch beschickt wird, in welches die Reaktionskomponenten Hexamethyldisiloxan, Phosphor und Brom bei 50–60°C entsprechend dem vorgegebenen Molverhältnis in geeigneter Weise dosiert werden. Nach einer ausreichenden Verweilzeit in einem zweiten Reaktionsgefäß bei 80–90°C wird die destillative Trennung, wie bereits beschrieben, durchgeführt.

Zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen sind sowohl Sauerstoff als auch Wasser durch eine geeignete Schutztechnik auszuschließen.

Bei der diskontinuierlichen Verfahrensweise ist die Anwendung von Schutzgas nur zu Beginn der Umsetzung notwendig.

Es sei unbedingt darauf hingewiesen, daß von der naheliegenden Verwendung von rotem Phosphor dringend abzuraten ist, weil bei diesen Umsetzungen trotz Anwendung von Schutzgas in der Gasphase der Reaktionsgefäße Verpuffungen auftreten.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Trimethylbromsilan

In einem 1 l Rundkolben mit Innenthermometer, Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden unter Stickstoff 32 g weißer Phosphor und 326 g Hexamethyldisiloxan bis zum Schmelzen des Phosphors erwärmt und unter Außenkühlung mit 408 g Brom innerhalb von 1–2 Stunden in der Weise versetzt, daß die Reaktionstemperatur zunächst 60°C nicht überschreitet. Nach Zusatz von etwa 300 g Brom läßt man die Temperatur auf 80°C ansteigen, wobei darauf zu achten ist, daß die letzten Brommengen langsam zugesetzt werden. Die Reaktionsmischung wird anschließend unter Rühren 5 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt und über eine 30 cm Kolonne destilliert. Die Sumpftemperatur erreicht gegen Ende der Destillation 150–170°C. Der Siedebereich des Rohrproduktes beträgt 80 bis 90°C in Abhängigkeit von der Überhitzung des Reaktionsgemisches.

Ausbeute: 518 g Rohprodukt

Me_3SiBr 98% $^1\text{H-NMR}$ 0,34 ppm (in Benzen/TMS)

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ 2% $^1\text{H-NMR}$ 0,11 ppm (in Benzen/TMS)

Zur Verminderung des HMDS-Gehaltes wird das Rohprodukt mit 1,0 g Phosphor und 10 g Brom umgesetzt, unter Rückfluß 1 Stunde erhitzt und anschließend destilliert.

Ausbeute: 525 g Me_3SiBr Kp 80°C

Beispiel 2

Trimethylbromsilan–HMDS–Gemisch durch Aufarbeitung der Destillationsrückstände

Die nach Beispiel 1 erhaltenen vereinigten Destillationsrückstände werden unter Rühren bei 50–80°C mit 403 g Hexamethyldisiloxan versetzt und 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend destilliert man über eine 30 cm Vigreux–Kolonne alle bis zu einer Sumpftemperatur von 170°C flüchtigen Bestandteile ab. Es werden 350 bis 400 g eines Gemisches von Trimethylbromsilan und Hexamethyldisiloxan (40% Me_3SiBr /60% HMDS) erhalten, das zur weiteren Umsetzung mit Phosphor und Brom gemäß Beispiel 3 verwendet wird.

Der Destillationsrückstand wird zur Rückgewinnung der am Phosphor gebundenen restlichen Trimethylsilylanteile unter Rühren bei 50 bis 80°C zu 800–1000 ml Wasser getropft. Hexamethyldisiloxan wird nach Phasentrennung, Trocknung und Destillation in den Prozeß zurückgeführt. Ausbeute ca. 100–120 g HMDS. Die wäßrige Phase wird mittels Destillation zu Bromwasserstoffsäure, Ausbeute ca. 80 g 48%ige HBr und Phosphorsäure aufgearbeitet.

Beispiel 3

Trimethylbromsilan via Me_3SiBr –HMDS–Gemisch

Zu 510 g eines nach Beispiel 2 erhaltenen Gemisches von Trimethylbromsilan und Hexamethyldisiloxan (Me_3SiBr 40%, HMDS 60%) werden analog Beispiel 1 unter Stickstoff 32 g weißer Phosphor gegeben. Man erwärmt auf 50–60°C und tropft unter Außenkühlung 408 g Brom innerhalb 1–2 Stunden zu. Die Reaktionstemperatur soll zunächst 60°C nicht überschreiten. Nach Zusatz von etwa 300 g Brom läßt man die Temperatur auf 80°C ansteigen, wobei darauf zu achten ist, daß die letzten Brommengen langsam zugesetzt werden und keinesfalls ein Überschuß an Brom zugegeben werden darf.

Überschüssiges Brom kann durch portionsweise Zugabe von weißem Phosphor beseitigt werden.

Die Reaktionsmischung wird anschließend unter Rühren 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt und über eine 30 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Die Sumpftemperatur soll gegen Ende der Destillation 160–170°C betragen. Ausbeute 715 g Trimethylbromsilan 88% d. Th.

Der Destillationsrückstand wird analog Beispiel 2 weiter verwendet.