

UNTERSUCHUNG DER VERTEILUNG VERSCHIEDENER MIT LÖSUNGSMITTELFREIEN (ÄTHERFREIEN) KATALITISCHEN GRIGNARD-VERFAHREN HERGESTELLTEN PHENYLÄTHOXY-SILANE

J. WEIS*, J. NAGY, K. PÁLOSSY und L. AMBRUS**

Lehrstuhl für Anorganische Chemie,
Technische Universität, H-1521 Budapest

Eingegangen am 10. April, 1987

Abstract

The distribution of the product mixtures from the one-step catalytic Grignard syntheses was investigated in the case of phenylethoxysilanes. It was stated, that the Fuoss distribution theory can be used for describing of the distribution of the differently substituted phenylethoxysilanes formed in the reaction-mixture only if the dependence of α and β distribution coefficients on the R/Si (Phenyl-Silicon atom) ratio was taken into account during the reaction.

Kinetische Grundlagen des Verfahrens

Zur Beschreibung der Verteilung der in Verlauf einer kinetisch kontrollierten Reaktion (z. B. Grignard-Reaktion) entstandenen Produkte ist die Theorie von Fuoss allgemein gültig, insbesondere in verdünnten ätherischen Lösungen. Nach unseren Erfahrungen sind aber α und β Umwandlungskoeffizienten der in Reaktionsgemisch entstandenen Produkte während des ätherfreien katalytischen Grignard-Verfahrens nicht konstant.

Die Abhängigkeit der Koeffizienten von die — während des Reaktionsverlaufs sich verändernden — Bedingungen bestimmen zu können, wurden systematische Untersuchungen und Modellberechnungen durchgeführt.

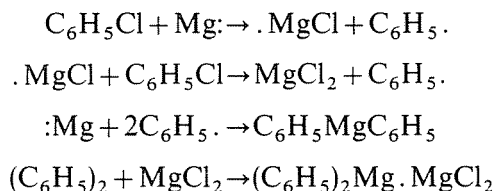
Zur Herstellung phenylsubstituierter Silane stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Die Direktsynthese wird seit 1940—42 angewandt [1, 2]. Daneben spielt aber auch die Grignard Methode eine wichtige Rolle [3]. Mittels der Grignard-Reaktion können jedoch nicht nur Alkyl- bzw. Arylhalogensilane hergestellt werden, sondern auch alkyl- oder arylsubstituierte Alkoxysilane, wenn man von Kieselsäureestern ausgeht. Besonders interessant ist, dass manche Kieselsäureester (so z. B. Tetraäthoxysilan) gleichzeitig als Lösungsmittel wirken und damit auf die Verwendung des für technische Zwecke so unangenehmen Diethyläthers verzichtet werden kann [4, 5, 6]. Bei dieser lösungsmittelfreien (ätherfreien) Grignard-Methode arbeitet man ein-

* Wacker Chemie GmbH München

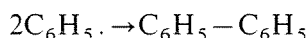
** Biotechnik RT (VEPEX)

stufig: das Grignard-Reagens wird in Gegenwart des Tetraäthoxysilans aus Chlorbenzol gebildet und wirkt dann sofort arylierend [7, 8, 9].

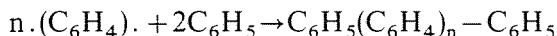
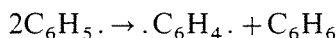
Der Prozess setzt offenbar mit der Bildung des Grignard-Reagens nach einem Radikalmechanismus ein. Somit ist es erklärlich, dass die bei der Herstellung von Phenyläthoxysilanen beobachtete Reaktions-Temperatur von 150—160 °C zur Herstellung des Phenylmagnesiumchlorides benötigt wird:



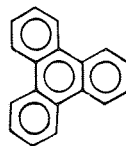
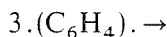
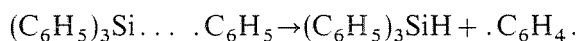
Bei diesem Verfahren, mit hohen Reaktionstemperaturen, besteht auch die Möglichkeit des Auftretens unerwarteten Nebenreaktionen wie z. B. die Bildung von Diphenyl und verschiedenen Polyphenyl-Derivaten:



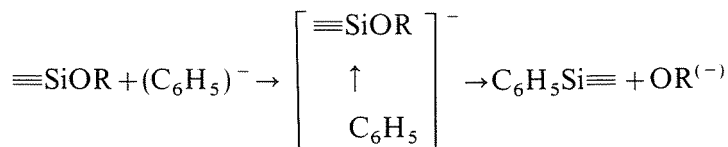
Auch Benzol und verschiedene Polyphenyl-Derivaten können in Disproportions- und Rekombinationsreaktionen entstehen:



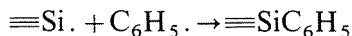
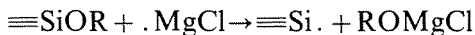
Bei gaschromatographischen Untersuchungen der Grignard-Ansätze haben wir auch die Gegenwart von Triphenylsilan festgestellt. Das Entstehen dieses Produktes kann man sich folgenderweise vorstellen:



Bei dieser Methode arbeitet man einstufig. Gleichzeitig treten auch die Grignard-Koppelung-Reaktionen auf, bei den sich die Frage stellt, ob sie nach einem Ionmechanismus ($\text{S}_{\text{N}}2$):

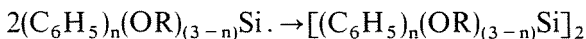


oder nach einem Radikalmechanismus (S_R)

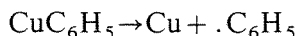
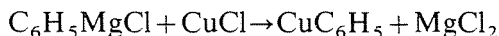


verlaufen.

Vieles weist auf einen Radikalmechanismus hin. Der initierende Vorgang ist eindeutig radikalisch und die Reaktion verläuft bei höherer Temperatur als üblich. Als Nebenprodukte entstehen ferner auch Disilanverbindungen, die nur durch einen radikalischen Mechanismus erklärt werden können:



Das Vorliegen eines Radikalmechanismus sicherten wir auch durch Verwendung von Kupfer (I) Chlorid als Katalysator. Die Rolle des Kupfers lässt sich mit den folgenden Gleichungen beschreiben:



Der verwendete Katalysator wirkt also bei der radikalischen Arylierung eigentlich als Redoxykatalysator.

Die Grignard Koppelung verläuft also vorwiegend nach einem Radikal Mechanismus. Es besteht aber auch die Möglichkeit für einen Ionenmechanismus, besonders dann, wenn sich in der Mischung während des Reaktionsverlaufs Grignard-Salz ansammelt. Dadurch verändern sich die Reaktionsbedingungen und die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch auftretende Diffusionsprobleme zunehmend beeinflusst. Das heisst, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Veränderung des Aryl:Silizium (R/Si) Verhältnisses abhängig sind und sich während des Reaktionsverlaufs ändern.

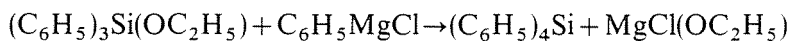
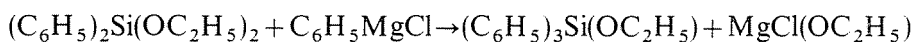
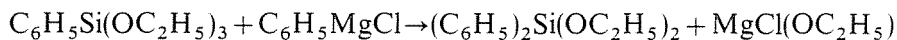
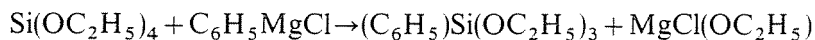
Beschreibung des Verfahrens

Das ätherfreie katalytische Grignard Verfahren kann ausgehend von Tetraäthoxysilan (TES) bzw. Phenyltriäthoxysilan (T) durchgeführt werden. Am Ende erhält man eine komplex-heterogene Reaktionsmischung verschiedener flüssiger und fester Produkte. Das feste Nebenprodukt Magnesium-äthoxychlorid ist ein fein-disperser Niederschlag mit begrenzter Löslichkeit in den flüssigen Anteilen der Reaktionsmischung. Man kann das feste Nebenprodukt von der flüssigen Phase mit verschiedenen Methoden abtrennen: zentrifugieren, destillieren, filtrieren.

Zusammenfassung der Laborversuche

Charge nummer	Molverhältnis [mol]			Reaktionsbedingungen			Ausbeute ber. auf C ₆ H ₅ Br [%]
	Si(OEt) ₄	C ₆ H ₅ Cl	Mg+0.1m Überschuss	C ₆ H ₅ Br Iniz. [cm ³]	CuCl Kat. [g]	Reaktionszeit [Min]	
102	3	4,5	4,5 +0,45	15	5,0	93	89
105	3	4,5	3,0 +0,3	10	6,4	140	85
106	3	4,5	3,0 +0,3	13	5,6	205	79
107	3	4,5	3,0 +0,3	13	4,0	320	89
108	3	3,0	3,0 +0,3	13	6,4	160	80
109	3	3,0	3,0 +0,3	13	6,8	140	90
110	3	3,9	3,0 +0,3	19	5,4	330	87
111	3	3,9	3,0 +0,3	22	5,2	230	78
112	3	3,9	3,9 +0,4	17	5,4	175	84
113	3	4,5	4,5 +0,45	17	6,2	233	90
114	3	4,8	4,8 +0,5	17	6,0	257	75
115	3	4,2	4,2 +0,4	17	5,2	260	85
116	2	4,0	4,0 +0,4	17	5,9	210	80
117a	3	4,05	4,05+0,4	8,5	7,3	110	83
117b	3	4,05	4,05+0,4	8,5	7,9	110	96
117c	3	4,05	4,05+0,4	10	6,6	90	74
119	3	4,2	4,02+0,42	16	6,8	199	74
120	3	4,2	4,02+0,42	15	4,9	157	71
							79

Die Hauptprodukte des Rohgemisches sind die folgenden:



1

ausgehend von Tetraäthoxysilan

Aufarbeitung des Rohgemisches		R/Si		Molverhältnis in Reaktionsgemische [mol%]					
Zentr.	Dest.	geplant	gefunden	Si(OEt) ₄ Q	PhSi(OEt) ₃ T	(Ph) ₂ Si(OEt) ₂ D	(Ph) ₃ Si(OEt) M	(Ph) ₄ Si N	
—	+	1,5	0,982	40,65	25,53	28,83	4,99	—	
—	+	1,1	0,956	39,80	27,97	28,92	3,30	—	
+	—	1,1	0,875	36,85	25,88	20,94	6,58	—	
+	*	1,1	0,982	40,89	28,05	22,93	8,12	—	
+	*	1,0	0,808	44,63	34,16	16,92	4,27	—	
—	+	1,0	0,929	36,07	39,90	19,26	4,82	—	
+	*	—	0,876	40,40	35,61	19,98	3,99	—	
—	+	1,0	0,819	43,18	35,22	17,90	3,70	—	
—	+	1,0	0,783	45,55	33,33	18,64	2,76	—	
+	*	—	1,100	28,49	41,12	22,25	8,12	—	
+	*	—	1,419	14,81	39,53	34,52	11,13	—	
—	+	1,5	1,218	23,26	45,58	26,23	4,93	—	
+	*	—	1,359	16,10	40,42	34,98	8,49	—	
—	+	1,6	1,308	17,25	41,37	33,12	7,75	—	
+	—	—	1,185	25,06	38,62	29,99	7,32	—	
—	+	1,4	1,120	26,71	39,17	27,25	6,85	—	
+	*	—	2,0	1,656	8,93	33,25	41,12	16,69	
+	*	—	1,330	17,30	40,28	32,67	9,74	—	
—	+	1,35	1,017	32,52	38,17	24,33	4,97	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	+	1,35	0,843	44,08	32,20	18,13	4,78	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	+	1,35	1,017	34,23	35,24	24,71	5,40	—	
+	*	—	1,4	0,938	38,55	35,57	20,11	5,75	—
+	*	—	1,4	1,117	29,96	36,35	25,62	8,06	—

Die Reaktionsmischung kann abhängig von den Reaktionsbedingungen verschiedene Mengen von nichtreagierten TES bzw. T enthalten. Die Menge des monofunktionellen Silans (N) — besonders von TES angehend — ist sehr gering.

Wir haben eine Versuchserie ausgehend von TES bzw. von T durchgeführt, mit verschiedener Weise geplanten $C_6H_5/Si = R/Si$ Werte.

Das Reaktionsgemisch wurde verschiedenerweise aufgearbeitet (zentrifugiert bzw. destilliert) und die Rohmischungen gaschromatographisch analysiert.

Die gaschromatographische Bestimmung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wurde mit Hilfe einer Carlo Erba Fractovap 2900 Kapillarsäule — versehen einem Hewlett Packard 3354 C Laboratory Data System — durchgeführt. Die Beschreibung der Bestimmungen wird veröffentlicht [10].

Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen 1 und 2 dargestellt.

Tabelle

Zusammenfassung der Laborversuche

Charge nummer	Molverhältnis [mol]			Reaktionsbedingungen			Ausbeute ber. auf C ₆ H ₅ Cl [%]
	(Ph)Si(OEt) ₃	C ₆ H ₅ Cl	Mg+0.1m Überschuss	C ₆ H ₅ Br Iniz. [cm ³]	CuCl Kat. [g]	Reaktions- zeit [Min]	
121	2,0	1,5	1,5+0,15	10	7	37	85 66
122	2,5	1,3	1,3+0,13	14	4	30	94 —
123	2,0	2,0	2,0+0,20	8	9	90	82,5 69,6
124	2,0	1,5	1,5+0,15	12	7	56	—
125	2,5	1,3	1,3+0,13	12	7,5	70	89,5 88,8
126	2,0	2,0	2,0+0,2	10	8,4	95	76,5 —
127	2,0	1,5	1,5+0,15	16	7,8	65	87,4

Diskussion der Ergebnisse

Berechnung der Verteilung der Reaktionsprodukte nach Fuoss

Zur Beschreibung der funktionellen Verteilung der im Verlaufe einer kinetisch kontrollierten Reaktion entstandenen Produkte ist die Theorie von Fuoss allgemein bekannt [11].

Die Endverteilung der Reaktionsprodukte kann folgenderweise berechnet werden:

$$y_1 = y_0 \frac{y_0^{(\alpha-1)} - 1}{(1-\alpha)}$$

$$y_2 = y_0 \frac{y_0^{(\alpha-1)}}{(\alpha-\beta)(1-\beta)} - \frac{y_0^{(\alpha-1)}}{(\alpha-\beta)(1-\alpha)} + \frac{1}{(1-\alpha)(1-\beta)}$$

$$y_3 = 1 - (y_0 + y_1 + y_2)$$

$$X = R/Si = C_6H_5/Si$$

y_0 = der Molbruch des nach Einstellung des Gleichgewichtes zurückgebliebenen Tetraäthoxysilans (bzw. Phenyltriäthoxysilans)

2

ausgehend von Phenyltriäthoxysilan

Aufarbeitung des Rohgemisches		R/Si		Molverhältnis in Reaktionsgemisch [mol%]			
Zentr.	Dest.	geplant	gefunden	(Ph)Si(OEt) ₃ T	(Ph) ₂ Si(OEt) ₂ D	(Ph) ₃ Si(OEt) M	(Ph) ₄ Si N
+	-	1,75	1,47	67,21	20,09	11,46	1,24
-	+		1,16	85,72	12,45	1,83	-
+	-	1,52	1,43	70,99	18,31	9,04	1,64
-	+		-	-	-	-	-
+	-	2,0	1,65	50,71	34,47	13,71	1,1
-	+		1,39	64,98	30,90	4,12	-
+	-	1,75			nicht geprüft		
-	+						
+	-	1,52	1,36	70,95	22,96	6,31	0,51
+	-	1,52	1,35	70,28	23,02	6,70	-
-	+	1,52	-	-	-	-	-
+	-	2,0	1,53	60,50	26,46	12,28	0,75
-	+				nicht geprüft		
+	-	1,75	1,53	59,93	27,91	11,36	0,80
-	+				nicht geprüft		

y_1 = der Molbruch des Phenyltriäthoxysilans (bzw. Diphenyldiäthoxysilans)

y_2 = der Molbruch des Diphenyldiäthoxysilans (bzw. Triphenyläthoxysilans)

y_3 = der Molbruch des Triphenyläthoxysilans (bzw. Tetraphenylsilans)

$X = R/Si = C_6H_5/Si$

α und β sind die relativen Umwandlungskoeffizienten in der Reaktion des Grignard-Reagens mit Tetraäthoxysilan (bzw. mit Phenyltriäthoxysilan). Die Verteilung der verschiedenen Reaktionsprodukte ist von α und β abhängig.

In verdünnten ätherischen Lösungen ist diese Falle der in Tetraäthoxysilan durchgeführten Grignard Reaktion zu erwarten. Nach unseren Erfahrungen sind aber α und β während des Reaktionsverlaufs nicht konstant. Mit zunehmenden $X = R/Si$ werden die α und β Umwandlungskoeffizienten kleiner und nähern sich schliesslich einem Grenzwert. Diese Tatsache ist darauf zurückzuführen, dass während des Reaktionsverlaufs sich bildende und ansammelnde Grignard Salz die Diffusionsgeschwindigkeiten der reaktiven Radikale vermindert. Dadurch verringert sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Veränderung der R/Si Werte wirkt sich daher auch die Reaktionsgeschwindigkeiten aus.

So können die theoretisch berechneten Werte nur dann mit den experimentell ermittelten übereinstimmen, wenn die mit der Änderung des R/Si Wertes eingehende Veränderung der α und β Umwandlungskoeffizienten in Betracht gezogen wird.

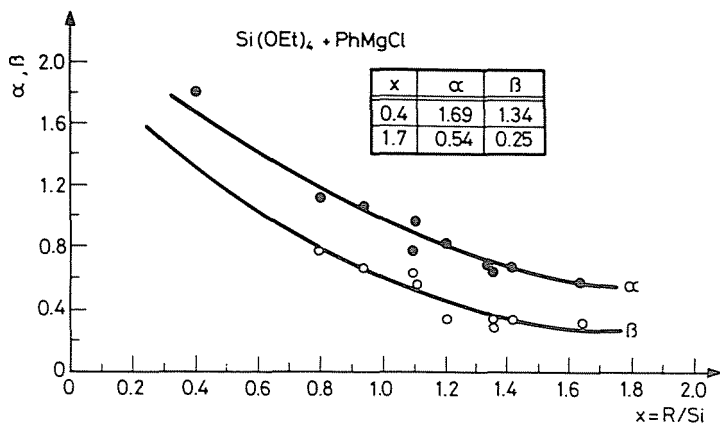


Abb. 1. Korrelationsdiagramm $\alpha, \beta \rightarrow X = R/\text{Si}$ ausgehend von Tetraäthoxysilan

Dementsprechend haben wir in Abb. 1 und 2 die Korrelationsdiagramme ($\alpha, \beta \rightarrow R/\text{Si}$) dargestellt. Aus diesem Diagrammen haben wir für die Berechnung der theoretischen Verteilung zwei Grenzwerte ausgewählt. Im Falle der

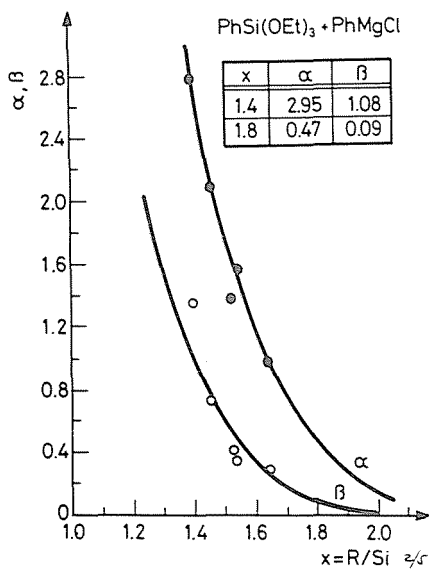


Abb. 2. Korrelationsdiagramm $\alpha, \beta \rightarrow X = R/\text{Si}$ ausgehend von Phenyltriäthoxysilan

Reaktion: $\text{Si}(\text{OEt})_4 + \text{PhMgCl}$ (Abb.1)

$X = \text{R/Si}$	$1 : \alpha : \beta$
0,4	$1 : 1,69 : 1,34$
1,7	$1 : 0,54 : 0,25$

Und im Falle der Reaktion: $\text{PhSi}(\text{OEt})_3 + \text{PhMgCl}$ (Abb.2)

$X = \text{R/Si}$	$1 : \alpha : \beta$
1,4	$1 : 2,95 : 1,08$
1,8	$1 : 0,47 : 0,09$

Bei den Berechnungen (ausgehend von TES) haben wir die vernachlässigbaren Mengen des im Reaktionsgemisch sich bildenden Tetraphenylsilans nicht berücksichtigt. Der relative Koeffizient α gehört zu der Umwandlung $\text{PhSi}(\text{OEt})_3 \rightarrow \text{PhSi}(\text{OEt})_2$ und β zu $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OEt})_2 \rightarrow \text{Ph}_3\text{SiOEt}$. Die Ergebnisse sind in Tabellen 3 und 4 bzw. in der Abbildungen 3 und 4 dargestellt.

Tabelle 3

Angaben der berechneten Verteilung der verschiedenen Phenyläthoxysilane ausgehend von Tetraäthoxysilan bei $X = \text{R/Si} = 0,4$ ($\alpha = 1,69, \beta = 1,34$)

Q	T	D (Molbruch)	M	X = R/Si
1,0	0	0	0	0
0,9	0,0915	0,0081	0,0004	0,1089
0,8	0,1655	0,0312	0,0034	0,2379
0,7	0,2213	0,0667	0,0120	0,3907
0,6	0,2583	0,1113	0,0304	0,5721
0,5	0,2754	0,1608	0,0638	0,7883
0,4	0,2717	0,2089	0,1194	1,0478
0,3	0,2453	0,2466	0,2081	1,3628
0,2	0,1944	0,2584	0,3472	1,7528
0,1	0,1153	0,2141	0,5706	2,2552
0,05	0,0633	0,1480	0,7387	2,5754
0,01	0,0139	0,0453	0,9308	2,8969

Bei dem R/Si Wert $X = 0,4$ ist auffallend, dass die Wahrscheinlichkeit der Bildung des monofunktionellen Silans $[\text{Ph}_3\text{Si}(\text{OEt})]$ zunimmt. Mit den zu $X = 1,7$ gehörenden α und β Umwandlungskoeffizienten sind $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ und $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ als Hauptprodukte der Grignard Reaktion zu erwarten. Anhand der theoretisch berechneten Verteilungskurven für $X = 0,4$ und $X = 1,7$

Tabelle 4

Angaben der berechneten Verteilung der verschiedenen Phenyläthoxysilane ausgehend von Tetraäthoxysilan bei $X = R/Si = 1,7$
($\alpha = 0,54$; $\beta = 0,25$)

Q	T	D (Molbruch)	M	X = R/Si
1,0	0	0	0	0
0,9	0,0972	0,0028	0,0000	0,1029
0,8	0,1880	0,0118	0,0002	0,2122
0,7	0,2713	0,0278	0,0009	0,3295
0,6	0,3455	0,0521	0,0024	0,4569
0,5	0,4082	0,0863	0,0055	0,5973
0,4	0,4559	0,1325	0,0116	0,7558
0,3	0,4825	0,1941	0,0234	0,9408
0,2	0,4768	0,2759	0,0473	1,1705
0,1	0,4096	0,3852	0,1052	1,4956
0,05	0,3225	0,4493	0,1781	1,7556
0,01	0,1591	0,4641	0,3668	2,1878

— (Abb. 3 und 4) haben wir für jedes Reaktionsprodukt aus den zwei Verteilungskurven mit mathematischer Interpolation eine resultierende Verteilungskurve konstruiert (Abb. 5), in die die experimentellen Verteilungswerte eingetragen wurden.

Die experimentellen Werte zeigen gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der in Abb. 5 dargestellten Verteilungskurven. Diese Übereinstimmung

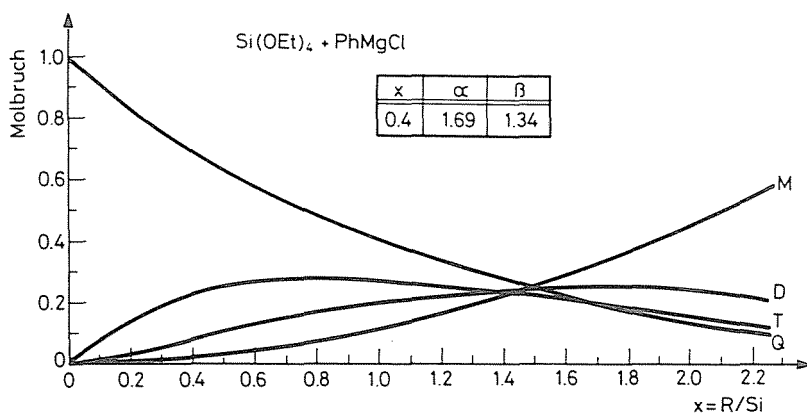


Abb. 3. Berechnete Verteilung der verschiedenen Phenyläthoxysilane ausgehend von Tetraäthoxysilan bei $X = R/Si = 0,4$

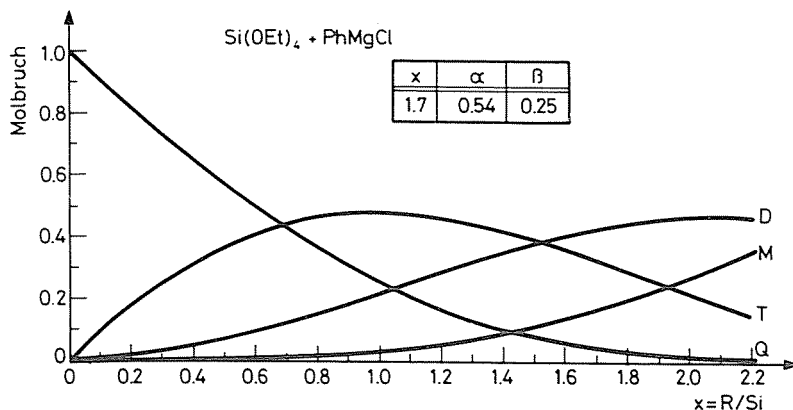


Abb. 4. Berechnete Verteilung der verschiedenen Phenyltriäthoxysilan ausgehend von Tetraäthoxysilan bei $X = R/Si = 1,7$

hat unsere theoretischen Vorstellungen unterstützt. So haben wir die Auswertung der Versuchsergebnisse — von Phenyltriäthoxysilan ausgehend durchgeführte Grignard-Reaktionen — auch auf vorerwähnte Weise durchgeführt.

Mit Hilfe der von Abbildung 2 ausgewählten R/Si Grenzwerte ($X = 1,4$ bzw. $1,8$) haben wir die theoretischen Verteilungskurven berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabellen 5 und 6 bzw. in den Abbildungen 6 und 7 dargestellt. Bei den Abbildungen ist die Tendenz auffallend, dass bei niedrigeren R/Si Werten ($X = 1,4$) die Wahrscheinlichkeit der Bildung des monofunktio-

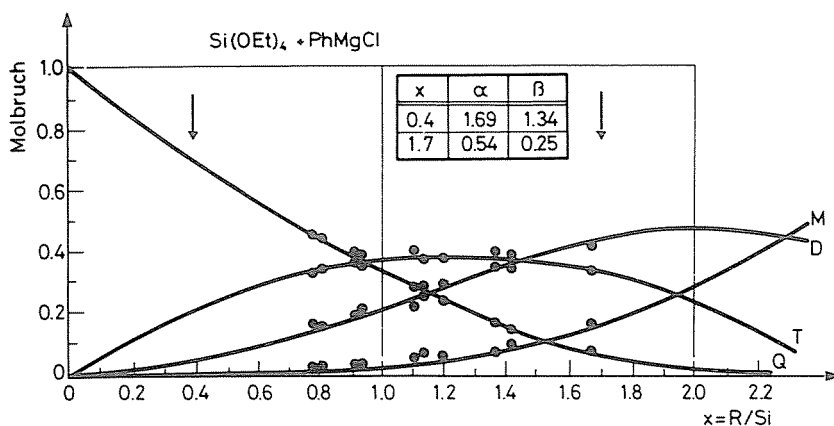


Abb. 5. Resultierende Verteilungskurve der verschiedenen Phenyläthoxysilane ausgehend von Tetraäthoxysilan

Tabelle 5

Angaben der berechneten Verteilung der verschiedenen Phenyläthoxysilane ausgehend von Phenyltriäthoxysilan bei $X = R/Si = 1,4$ ($\alpha = 2,95$; $\beta = 1,088$)

T	D	M (Molbruch)	N	X = R/Si
1	0	0	0	0
0,9	0,0857	0,0737	0,0005	1,1148
0,8	0,1447	0,0507	0,0045	1,2598
0,7	0,1799	0,1044	0,0157	1,4358
0,6	0,1941	0,1674	0,0386	1,6445
0,5	0,1900	0,2315	0,0784	1,8883
0,4	0,1708	0,2873	0,1419	2,1711
0,3	0,1391	0,3225	0,2383	2,4992
0,2	0,0981	0,3201	0,3818	2,8847
0,1	0,0507	0,2499	0,5994	3,3487
0,05	0,0256	0,1681	0,7163	3,6308

Tabelle 6

Angaben der berechneten Verteilung der verschiedenen Phenyläthoxysilane ausgehend von Phenyltriäthoxysilan bei $X = R/Si = 1,8$ ($\alpha = 0,47$, $\beta = 0,09$)

T	D	M (Molbruch)	N	X = R/Si
1	0	0	0	0
0,9	0,0975	0,0024	0,0000	1,1024
0,8	0,1895	0,1043	0,0000	1,2106
0,7	0,2748	0,0249	0,0003	1,3257
0,6	0,3520	0,0472	0,0008	1,4430
0,5	0,4188	0,0794	0,0018	1,5830
0,4	0,4719	0,1243	0,0038	1,7320
0,3	0,5054	0,1867	0,0078	1,9025
0,2	0,5082	0,2755	0,0163	2,1081
0,1	0,4506	0,4115	0,0379	2,3872
0,05	0,3672	0,5158	0,0670	2,5917

nellen $[Ph_3Si(OEt)]$ und nonfunktionellen $[Ph_4Si]$ Silans beträchtlich grösser ist als bei höheren R/Si Werten ($X = 1,8$).

Mit Hilfe der theoretischen Verteilungskurven haben wir durch Interpolation die resultierenden Verteilungskurven dargestellt (Abb. 8) und die experimentellen Werte eingetragen. Die Übereinstimmung ist auch in diesem Falle gut.

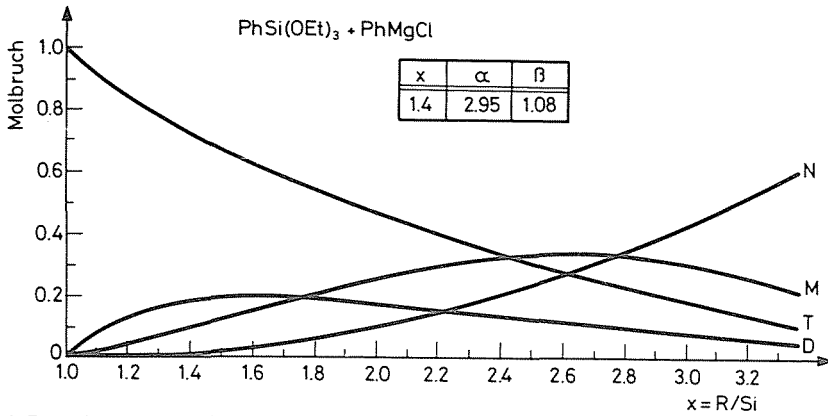


Abb. 6. Berechnete Verteilung der verschiedenen Phenyläthoxysilane ausgehend von Phenyltriäthoxysilan bei $X = R/Si = 1,4$

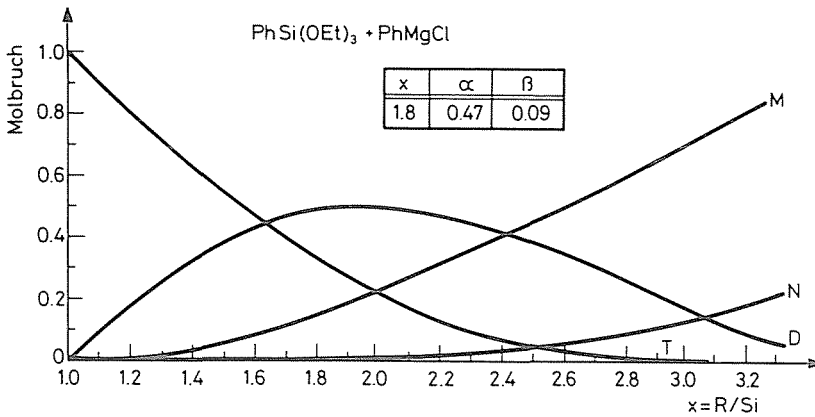


Abb. 7. Berechnete Verteilung der verschiedenen Phenyläthoxysilane ausgehend von Phenyltriäthoxysilan bei $X = R/Si = 1,8$

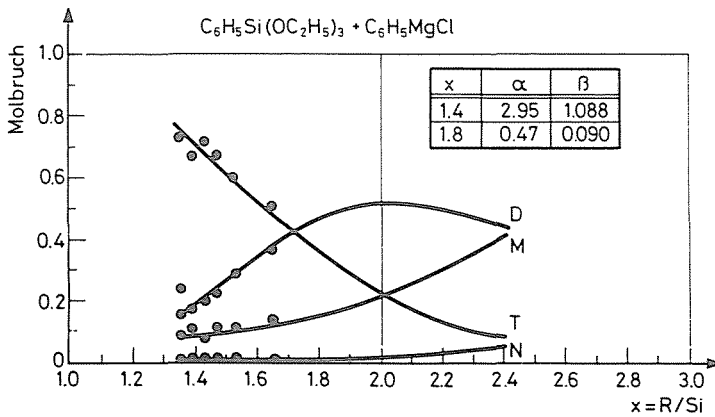


Abb. 8. Resultierende Verteilungskurve der verschiedenen Phenyläthoxysilane ausgehend von Phenyltriäthoxysilan

Zusammenfassung

Auf Grund unserer Ergebnisse können wir bestätigen, dass die Verteilung der verschiedenen Phenyläthoxysilanen, die mit lösungsmittelfreien (ätherfreien) katalytischen Grignard Verfahren hergestellt worden sind, entspricht nicht der theoretischen Fuoss-Verteilung, weil α und β Umwandlungskoeffizienten während des Reaktionsverlaufs nicht konstant sind. So können die theoretisch nach Fuoss berechneten Werte nur dann mit den experimentell ermittelten Werte übereinstimmen, wenn wir die, mit der Änderung des R/Si Wertes einhergehende Veränderung der α und β Umwandlungskoeffizienten in Betracht nehmen und eine resultierende Verteilungskurve konstruieren.

Versuchsteil

1. Herstellung von Phenyläthoxysilanen ausgehend von Tetraäthoxysilan

Die Grignard-Apparatur (Abb. 9) besteht aus einem 4 l Dreihalskolben mit Doppelkühler, kühlbarem Tropftrichter und Rührer mit Kühler. Der Rührer ist ein spezieller Kupferrührer mit regelbarer Geschwindigkeit.

In dem Apparat haben wir (z. B. bei $C_6H_5/Si = R/Si = 1,5$)

120 g, 4,95 mol (4,5 mol + 0,45 mol Überschuss) Magnesiumspäne

624 g, 3 mol Tetraäthoxysilan

6 g Kupfer (I) Chloride vorgelegt. Nach sorgfältigem Abschliessen des Apparates wurde die Kühlung eingeschaltet und die Reaktionsmischung mit einem Ölbad erwärmt, bis sie eine innere Temperatur von 150—160 °C erreichte (Ölbadtemperatur 170—180 °C). Danach wurde mit der langsamen Zugabe des Brombenzols angefangen. Bis zum Anspringen der Reaktion wurde ca. 15—20 ml Brombenzol benötigt. Das Anspringen der Reaktion erkannte man an verstärktem Rückfluss, und Verklumpen der Magnesiumspäne. Ab diesem Zeitpunkt haben wir die Zugabe des Chlorbenzols (507 g/4,5 mol) begonnen. Wenn der Rückfluss zu stark und die Reaktion zu heftig wurde, schalteten wir die äussere Heizung aus.

Der Zusatz der berechneten Menge des Chlorbenzols wurde so reguliert, dass das Reaktionsgemisch auch weiterhin auf einer Temperatur von 160—170 °C blieb.

Nach vollständiger Zugabe des Chlorbenzols wurde die Mischung noch 4 Stunden bei 160—165 °C (Innentemperatur) gerührt.

Die Aufarbeitung der Grignard-Ansätze wurde zwei verschiedenen Wegen durchgeführt.

Die Mischung wurde in einer Sedimentations Zentrifuge ($n = 5500/\text{min}$) 45 Minuten lang sedimentiert, die Flüssigkeit dekantiert und gaschromato-

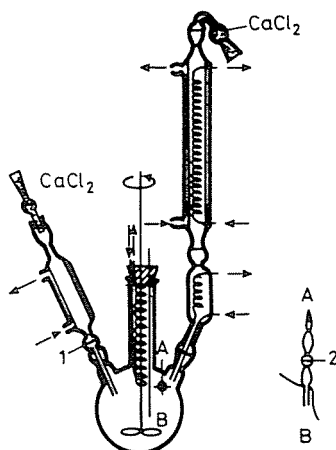


Abb. 9. Apparat für das Grignard Verfahren

graphisch analysiert. Aus dem Rückstand wurde die restliche Flüssigkeit durch Vakuumdestillation abgetrieben.

Die andere Aufarbeitung des Gemisches ist die Vakuum-Austrocknung des Grignard Salzes. Die abreagierte Grignard Mischung füllten wir schnell in einen 2 l Kolben um, der mit Claissen-Aufsatz, Kühler und Vorlage ausgestattet war. Den Kolben erhitzen wir in einem Ölbad auf 160 °C bei 1,33—2,00 kPa (10—15 Hgmm) Druck. Durch Steigerung der Temperatur bis 200 °C trockneten wir das Grignard Salz aus.

Die letzten Reste des Gemisches haben wir bei 0,133 kPa (1 Hgmm) Druck und 280—300 °C Ölbadtemperatur abgetrieben. (Bei dieser Vorgehensweise erhielten wir ~700 g flüssiges Produkt.)

2. Herstellung von Phenyläthoxysilanen ausgehend von Tetraäthoxysilan

In dem in Abb. 9 dargestellten Apparat haben wir (z. B. bei $C_6H_5/Si = R/Si = 1,52$)

35 g, 1,43 mol (1,3 mol + 0,13 mol) Magnesiumspäne

600 g, 2,5 mol Phenyltriäthoxysilan

6—7 g, Kupfer (I) Chloride vorgelegt. Nach Abschliessen des Apparates wurde die äussere Kühlung eingeschaltet und die Reaktionsmischung mit einem Ölbad erwärmt bis sie eine Innentemperatur von 170 °C erreichte. Danach wurde langsam Brombenzol der Reaktionsmischung zugegeben. Bis zum Anspringen der Reaktion wurde ~15 cm³ Brombenzol benötigt. Nach dem Anspringen der Reaktion wurde mit der Zugabe der berechneten Menge Chlorbenzol (146 g, 1,3 mol) begonnen. Die Zugabe des Chlorbenzols wurde

so reguliert, dass das Reaktionsgemisch weiterhin auf einer Temperatur von 180 °C blieb.

Die Reaktionszeit beträgt 3 Stunden. Nach vollständiger Zugabe des Chlorbenzols wurde die Mischung noch 4 Stunden bei 180 °C (Innentemperatur) gerührt. Die Rohmischungen wurden gaschromatographisch analysiert, um die experimentell ermittelten Verteilungswerte zu bestimmen.

Literatur

1. ROCHOW, E. G.: Gen. Electric A. P. 23890995 [26. 9. 1941]
2. MÜLLER, R.: VEB Silikonchemie DDRP 5 348 [6. 6. 1942]
3. KIPPING, F. S.: Proc. Chem. Soc. [London] 20, 15 (1904)
4. ANDRIANOV, K. A.–KAMENSKAJA, M. A.: Zhurn. Obschch. Chimii 8, 969 (1938)
5. MCGREGOR, R. R.–WARRICK, E. L.: Corning Glass Works AP. 2380057 [23. 10. 1941]
6. ANDRIANOV, K. A.: Zhurn. Obschch. Chimii 16, 487 (1946)
7. PROSZT, J.–LIPOVETZ, I.–NAGY, J.: Magy. Szab. PO–126–668 (1952)
8. PROSZT, J.–LIPOVETZ, I.–NAGY, J.: Magy. Szab. PO–146–825 (1954)
9. NAGY, J.–GÁBOR, T.: Per. Polytechn. 6, 149 (1962)
10. FUOSS, R. M.: J. Am. Chem. Soc. 65, 2406 (1943)

Dr. Johan Christian WEIS Wacker Chemie GmbH
Prinzregentenstrasse 22.
D-8000 München 22

Dr. József NAGY }
Dr. Katalin PÁLOSSY } H-1521 Budapest

László AMBRUS VEPEX Contractd LTD
H-1075 Budapest Asbóth u. 19.