



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 029 430 A1** 2008.01.03

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 029 430.0**

(22) Anmeldetag: **27.06.2006**

(43) Offenlegungstag: **03.01.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C07F 7/02 (2006.01)**

C07B 47/00 (2006.01)

B01J 31/16 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Wacker Chemie AG, 81737 München, DE;
Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg, 91054 Erlangen, DE**

(74) Vertreter:

Rimböck, K., Dr., 81737 München

(72) Erfinder:

**Frey, Thomas, Dipl.-Ing. Dr., 84489 Burghausen,
DE; Bauer, Andreas, Dipl.-Chem. Dr., 84359
Simbach, DE; Wasserscheid, Peter, Prof.
Dipl.-Chem., 91054 Erlangen, DE; Schulz, Peter,
Dipl.-Chem. Dr., 91052 Erlangen, DE; Hofmann,
Norbert, Dipl.-Ing., 90449 Nürnberg, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 102 57 938 A1

DE 102 36 079 A1

DE 102 32 305 A1

DE 101 57 198 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von siliciumorganischen Verbindungen durch Hydrosilylierung in ionischen Flüssigkeiten**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von Silanen durch Hydrosilylierung, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator der Hydrosilylierungsreaktion eine Übergangsmetallkomplexverbindung eingesetzt wird, welche während der Reaktion in einer ionischen Flüssigkeit gelöst vorliegt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von siliciumorganischen Verbindungen durch Hydrosilylierung in ionischen Flüssigkeiten.

[0002] Die Herstellung von siliciumorganischen Verbindungen erfolgt gemäß dem Stand der Technik nach der Müller-Rochow-Synthese. Die funktionalisierten Organosilane sind von großer wirtschaftlicher Bedeutung insbesondere Halogensubstituierte, da sie als Ausgangsprodukte für die Herstellung von vielen wichtigen Produkten dienen, beispielsweise Siliconen, Haftvermittlern, Hydrophobierungs- und Bautenschutzmitteln. Diese direkte Synthese ist jedoch nicht für alle Silane gleich gut geeignet. Die Herstellung von sogenannten Mangelsilanen ist auf diesem Wege schwer und nur mit schlechten Ausbeuten möglich.

[0003] Eine Möglichkeit zur Herstellung von Mangelsilanen besteht darin, leicht herstellbare Silane (Überschusssilane) durch eine Ligandenaustauschreaktion in Mangelsilane umzuwandeln. Dabei erfolgt der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten im Zweiphasensystem zum Ligandenaustausch von Organochlorsilanen mit anderen Organochlorsilanen und ist beispielsweise in der Patentschrift DE 101 57 198 A1 beschrieben. Bei diesem Verfahren erfolgt eine Ligandenaustauschreaktion am Siliciumatom, bei der ein Organosilan in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit, bei der es sich um ein Halogenid, Metall- oder Übergangsmetallhalogenid organischer Stickstoff- oder Phosphorverbindungen handelt, disproportioniert oder mit einem anderen Organosilan unter Ligandenaustausch umgesetzt wird.

[0004] Unter ionischen Flüssigkeiten versteht man allgemein Salze oder Gemische aus Salzen, deren Schmelzpunkte unterhalb 100°C liegen wie beispielsweise in P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem. 2000, 112, 3926 beschrieben. Literaturbekannte Salze dieser Art bestehen aus Anionen wie beispielsweise Halogenostannaten, Halogenoaluminaten, Hexafluorophosphaten, Tetrafluoroboraten, Alkylsulfaten, Alkyl- oder Arylsulfonaten, Dialkylphosphaten, Rhodaniden oder Dicyanamiden kombiniert mit substituierten Ammonium-, Phosphonium, Imidazolium-, Pyridinium-, Pyrazolium-, Triazolium-, Picolinium- oder Pyrrolidinium-Kationen. Zahlreiche Veröffentlichungen beschreiben bereits die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel für Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen wie beispielsweise T. Welton, Chem. Rev. 1999, 99, 2071, sowie P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem., 2000, 112, 3926, sowie P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.) „Ionic Liquids in Synthesis“, 2003, Wiley-VCH, Weinheim, pp 213-257. Diese Veröffentlichungen und die dort zitierten Arbeiten beschreiben zum Teil bemerkenswerte Verbesserungen der Katalysatoreigenschaften von Übergangsmetallkatalysatoren wenn diese statt in organischen Lösungsmitteln in ionischen Flüssigkeiten gelöst in die katalytischen Reaktionen eingesetzt werden. Diese Verbesserungen sind auch von erheblicher technischer Relevanz und treten beispielsweise in einer deutlich verbesserten Katalysatorabtrennbarkeit und Katalysatorwiederverwendung, einer deutlich erhöhten Katalysatorstabilität, einer deutlich erhöhten Reaktivität oder einer deutlich verbesserten Selektivität der katalysierten Reaktion zu Tage. Generell bieten ionische Flüssigkeiten durch gezielte Strukturvariation die Möglichkeit einer stufenweisen Abstimmung relevanter Lösungsmiteleigenschaften auf ein konkretes Anwendungsziel hin.

[0005] Die Hydrosilylierung von 1-Alkenen wird bekannterweise durch Metallkomplexe der Platingruppe katalysiert wie beispielsweise in J. Marciniak, „Comprehensive Handbook on Hydrosilylation“, Pergamon Press, New York 1992 beschrieben. Vor allem Platinkomplexe wie zum Beispiel der sogenannte „Speier-Katalysator“ $[H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O]$ und die „Karstedt-Lösung“, eine komplexe Verbindung aus $[H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O]$ und Vinylsubstituierten Disiloxanen, sind bekannterweise sehr aktive Katalysatoren. Arbeiten von Lewis offenbarten darüber hinaus, dass bei der Verwendung einiger wasserfreier Platinverbindungen, beispielsweise Dicyclooctadienylplatin ($[Pt(cod)_2]$), Platinkolloide gebildet werden, die ebenfalls hochaktive Katalysatoren für die Hydrosilylierung darstellen wie beispielsweise in der Schrift L. N. Lewis, N. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 7728 dargelegt.

[0006] Die Durchführung der Hydrosilylierungsreaktion als flüssig-flüssig-Zweiphasenreaktion erfordert ein System mit einem polaren und einem unpolaren Lösungsmittel, in dem beide Lösungsmittel eine Mischungslücke aufweisen. Veröffentlicht wurden die Systeme Cyclohexan/Propen als unpolare und Cyclohexan/Propylencarbonat als polare Phase in A. Behr, N. Toslu, Chem. Eng. Technol. 2000, 23, 2. Mit diesem System gelingt beispielsweise die Hydrosilylierung von Ω -Undecensäure mit Triethoxysilan, wobei das Produkt in der unpolaren Phase angereichert wird und so vom Katalysator und den Edukten, die in der polaren Phase verbleiben, leicht abgetrennt werden kann. Gleichwohl gelingt die Abtrennung in diesem speziellen Fall nur auf Grund des sehr unpolaren Charakters der eingesetzten, ungesättigten Fettsäure.

[0007] Auch der Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Katalysatorphase in der Pt-katalysierten Hydrosilylierung von endständigen Olefinen mit SiH-funktionalisierten Polydimethylsiloxanen ist bekannt wie beispielsweise in

B. Weyershausen, K. Hell, U. Hesse, Green. Chem., 2005, 7, 283 beschrieben. Der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als polare Phase führt demnach zu einer Entmischung von Katalysatorphase und den unpolaren Produkten, so dass die Produkte selber die zweite unpolare Phase bilden. Eine Abtrennung der Produkte von der polaren IL/Katalysator/Edukt-Phase ist so ohne weitere destillative Aufarbeitung möglich. Es konnte für den speziellen Fall der Hydrosilylierung von endständigen Olefinen mit SiH-funktionalisierten Polydimethylsiloxanen gezeigt werden, dass die Bedingungen für eine technische Nutzung der flüssig-flüssig Zweiphasenreaktion, nämlich die vollständige Löslichkeit des Pt-Katalysators in der ionischen Flüssigkeit und die Mischungslücke zwischen ionischer Flüssigkeit und den Produkten durch gezieltes Design der Anionen und Kationen der ionischen Flüssigkeit gewährleistet werden kann. Die Hydrosilylierung mit SiH-funktionalisierten Polydimethylsiloxanen ist hierbei nicht nur auf endständige Olefine beschränkt, sondern kann wie in der Patentschrift EP 382 630 A1 offenbart, auf alle C-C-Mehrfachbindung enthaltenden Verbindungen ausgeweitet werden.

[0008] Als neuartiges Konzept Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten sehr effizient durchzuführen, hat sich seit wenigen Jahren die sogenannte „supported ionic liquid Phase“ (=SILP) Katalysator-technologie etabliert. Sie wurde erstmals von Mehnert am Beispiel von Rh-katalysierten Hydroformylierungs- und Hydrierungsreaktionen in folgenden Schriften beschrieben; C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124 12932-12933 und C.P. Mehnert, E.J. Mozeleski, R.A. Cook, Chem. Commun. 2002, 3010-3011. Bei der SILP-Katalysator-technologie wird die Lösung eines Übergangsmetallkomplexes in einer ionischen Flüssigkeit auf einen, meist hochporösen Träger, durch Physisorption oder chemische Reaktion aufgebracht, und der so erhaltene feste Katalysator in einer Gasphasen- oder Flüssigphasenreaktion mit den Reaktanden in Kontakt gebracht. Diese Technologie stellt einen neuen Ansatz dar, um die Vorteile der klassischen Homogenkatalyse mit denen der klassischen Heterogenkatalyse zu verbinden. Durch das Aufziehen eines nur wenige Nanometer dicken Films ionischer Katalysatorlösung auf einem porösen Festkörper erreicht man, dass ohne Eintrag von mechanischer Energie den Reaktanden eine hohe spezifische Oberfläche an ionischer Katalysatorlösung zur Reaktion bereit steht. Der Katalysator liegt hierbei weiterhin homogen gelöst vor. Die Technologie bietet zudem durch die unkomplizierte Katalysatorrückhaltung einen sehr einfachen Zugang zu kontinuierlichen Verfahren beispielsweise in A. Riisager, P. Wasserscheid, R. van Hal, R. Fehrmann, J. Catal. 2003, 219, 252 beschreiben. Wie die Schrift A. Riisager, R. Fehrmann, S. Flicker, R. van Hal, M. Haumann, P. Wasserscheid, Angew. Chem., Int. Ed. 2005, 44, 815-819 in spektroskopischen und kinetischen Studien zumindest für die Rh-katalysierte Hydroformylierung zeigt, liegt dabei der Übergangsmetallkatalysator immer noch in gelöster Form in dem immobilisierten Flüssigfilm vor. Aufgrund möglicher Wechselwirkungen der aktiven Oberflächengruppen des porösen Trägers mit dem Übergangsmetallkatalysator im nur wenige Nanometer dicken Träger-Film ist der erfolgreiche Einsatz der SILP-Technologie für den Fachmann nicht naheliegend. Weitere bekannte Anwendungen der SILP-Technologie umfassen die Durchführung der Pd-katalysierte Heck-Reaktion und der Rh-, Pd- oder Zn-katalysierten Hydroaminierung mit Hilfe von geträgerten, ionischen Katalysatorlösungen. Dies wird beispielsweise in H. Hagiwara, Y. Sugawara, K. Isobe, T. Hoshi, T. Suzuki, Org. Lett. 2004, 6, 2325 und S. Breitenlechner, M. Fleck, T.E. Müller, A. Suppan, J. Mol. Catal. A: Chem. 2004, 214, 175 beschrieben.

[0009] In der Patentschrift WO 02/098560 A1 offenbart Mehnert die Herstellung von SILP-Katalysatoren durch Umsetzung einer ionischen Flüssigkeit mit reaktiver Seitenkette mit einem silicatischen Träger. Im Zusammenhang mit der Darstellung der ionischen Flüssigkeit mit reaktiver Seitenkette wird hierbei auch die Hydrosilylierung als Methode erwähnt. Bei der offenbarten Reaktion handelt es sich um eine Methode zur Einführung der reaktiven Seitenkette in ionischen Flüssigkeiten, die durch Bildung einer kovalenten Bindung an silicatische Träger gebunden werden sollen.

[0010] Aufgabe der Erfindung war daher, die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Silanen durch Hydrosilylierung, welches sehr selektiv verläuft und so zu hohen Ausbeuten der gewünschten Silane führt.

[0011] Gelöst wurde diese Aufgabe durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Silanen durch Hydrosilylierung, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass als Katalysator der Hydrosilylierungsreaktion eine Übergangsmetallkomplexverbindung eingesetzt wird, welche während der Reaktion in einer ionischen Flüssigkeit gelöst vorliegt.

[0012] Ein Vorteil des neuartigen Verfahrens gemäß dieser Erfindung ist die technische Möglichkeit der Katalysatorabtrennung und -rezirkulierung im flüssig-flüssig Mehrphasensystem oder in Varianten, bei denen die ionische Katalysatorlösung auf Feststoffen geträgert eingesetzt wird. Darüber hinaus wird in vielen Fällen gegenüber den bekannten Syntheseverfahren eine deutliche Selektivitätsverbesserung bei der Silansynthese erreicht.

[0013] Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden bei der Hydrosilylierung nicht-polymere Verbindungen der allgemeinen Formel (1)



mit Alkenen der allgemeinen Formel 2



umgesetzt, wobei

R unabhängig voneinander ein H, einen einwertigen Si-C gebundenen, gegebenenfalls halogensubstituierten C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoff-, Chlor-, oder C₁-C₁₈-Alkoxyrest,

a 1,2 oder 3,

b 4-a,

R⁸, R⁹, R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander ein H, einen einwertigen gegebenenfalls mit F, Cl, OR, NR₂, CN oder NCO substituierten C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoff-, Chlor-, Fluor- oder C₁-C₁₈-Alkoxyrest, wobei jeweils 2 Reste von R⁸, R⁹, R¹⁰ und R¹¹ gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen cyclischen Rest bilden können, bedeuten.

[0014] Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden als nichtpolymere Verbindungen solche der allgemeinen Formel (3) bevorzugt umgesetzt



wobei

R die oben genannte Bedeutung trägt, und

c die Werte 0, 1, 2, 3 oder 4 und

d die Werte 1, 2 oder 3 haben können.

[0015] Dass diese Reaktion gelingt, war sehr überraschend. Nach der Schrift DE 101 57 198 A1 wäre dies nicht zu erwarten gewesen, da in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit, bei der es sich um ein Halogenid, Metall- oder Übergangsmetallhalogenid organischer Stickstoff- oder Phosphorverbindungen handelt, die Selektivität einer solchen Hydrosilylierungsreaktion durch die parallel zu erwartende Disproportionierung des Silans bzw. durch den parallel zu erwartenden Ligandenaustausch zweier Organosilane nicht in ausreichend hoher Selektivität zum Wunschprodukt der Hydrosilylierung führen sollte. Eine solche Überlagerung von Hydrosilylierung, Disproportionierung und Ligandenaustauschreaktion sollte somit den präparativen Nutzung einer Hydrosilylierung von nichtpolymeren Verbindungen, die eine oder mehrere H-Si-Funktionalität(en) tragen, mit ungesättigten Verbindungen mit Hilfe ionischer Katalysatorlösungen im flüssig-flüssig-Mehrphasensystem technisch unbrauchbar machen.

[0016] Die erfindungsgemäße Umsetzung von Verbindungen gemäß der Formel (1), die eine oder mehrere H-Si-Funktionalität(en) tragen, erfolgt bevorzugt mit solchen Alkenen, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Chlor-, Alkoxy- oder Aminofunktionalitäten enthalten können.

[0017] Dabei ergibt sich im Stand der Technik zusätzlich noch die Problematik, dass die Hydrosilylierungsreaktion bekanntlich von der Übertragung der Chlor-, Alkoxy- oder Aminofunktionalitäten auf den Hydrosilylierungskatalysator oder die eingesetzte Verbindungen gemäß der Formel (1) begleitet wird, was die erzielbare Ausbeute beim Hydrosilylierungsverfahren nach dem Stand der Technik derart einschränkt, dass insbesondere zur Umsetzung solcher Stoffgemische befriedigende technische Lösungen bisher fehlen. Angesichts der technischen Bedeutung dieser Chlor-, Alkoxy- oder Amino-funktionalisierten Hydrosilylierungsprodukte kommt der erfindungsgemäßen Lösung dieser Problematik erhebliches wirtschaftliches Potential zu.

[0018] Das vorliegende erfindungsgemäße Verfahren zeigt eine unerwartete technische Lösung, die auf der Entdeckung basiert, dass die Lösung eines als Hydrosilylierungskatalysator eingesetzten Übergangsmetallkomplexes in einer ionischen Flüssigkeit überraschend doch in selektiver Weise eine Hydrosilylierung nicht-polymerer Si-H-Verbindungen in einer mehrphasigen Reaktionsführung katalysieren. Das Verfahren gemäß dieser Erfindung bietet zudem eine technisch verlässliche Möglichkeit der Katalysatorabtrennung und -rezirkulierung im flüssig-flüssig Zweiphasensystem. Bei der mehrfachen Rezirkulierung der ionischen Flüssigkeit werden nur geringe Veränderungen der Aktivität und Selektivität der ionischen Katalysatorlösung beobachtet. In

den weiter unten aufgezeigten bevorzugten Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Veränderungen besonders gering.

[0019] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens gemäß dieser Erfindung werden als Si-H-Verbindungen gemäß der Formel (3) die Verbindungen HSiCl_3 , HSiCl_2Me , HSiClMe_2 , HSiCl_2Et und HSiClEt_2 , HSi(OMe)_3 , HSi(OEt)_3 , $\text{HSi(OMe)}_2\text{Me}$, $\text{HSi(OEt)}_2\text{Me}$, HSi(OMe)Me_2 und HSi(OEt)Me_2 eingesetzt.

[0020] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens gemäß dieser Erfindung werden als Alkene Propen, Allylchlorid, Acetylen, Ethylen, Isobutylen, Cyclopenten, Cyclohexen und 1-Hexadecen eingesetzt.

[0021] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird als Si-H-Verbindung HSiCl_3 und HSiMeCl_2 und als Alkenkomponente Allylchlorid eingesetzt.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens gemäß dieser Erfindung werden als Katalysator Komplexverbindung des Platins, Iridiums oder Rhodiums eingesetzt. Besonders bevorzugt sind die Komplexverbindungen des Platins, insbesondere die Komplexe PtCl_4 und H_2PtCl_6 .

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens gemäß dieser Erfindung wird als ionische Flüssigkeit, eine ionische Flüssigkeit der allgemeinen Formel (4) eingesetzt



wobei

$[\text{Y}]^-$ ein Anion ausgewählt wird aus der Gruppe enthaltend [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)borat], ([BARE]), Tetraphenylborat ($[\text{BF}_4]^-$), Hexafluorophosphat ($[\text{PF}_6]^-$), Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat ($[\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^-$), Hexafluoroantimonat ($[\text{SbF}_6]^-$), Hexafluoroarsenat ($[\text{AsF}_6]^-$), Fluorosulfonat, $[\text{R}'\text{-COO}]^-$, $[\text{R}'\text{-SO}_3]^-$, $[\text{R}'\text{-O-SO}_3]^-$, $[\text{R}'_2\text{-PO}_4]^-$, oder $[(\text{R}'\text{-SO}_2)_2\text{N}]^-$, wobei

R' ein linearer oder verzweigter 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthaltender aliphatischer oder alicyclischer Alkyl-, ein C5-C18-Aryl- oder ein C5-C18-Aryl-C1-C6-alkyl-Rest ist, dessen Wasserstoffatome vollständig oder teilweise durch Fluoratome substituiert sein können, und

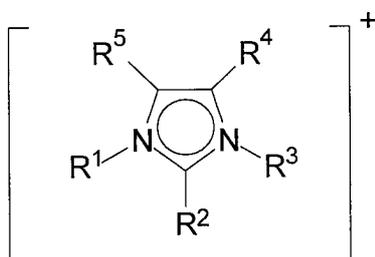
$[\text{A}]^+$ ein Kation ausgewählt wird aus der Gruppe enthaltend Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel (5)



Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel (6)

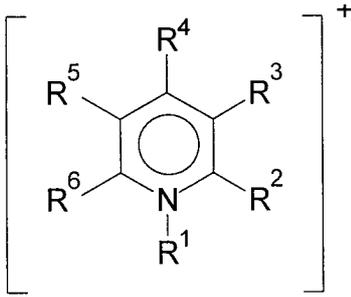


Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel (7)



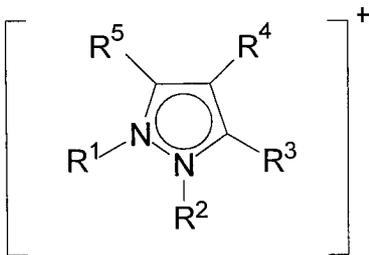
(7),

Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel (8)



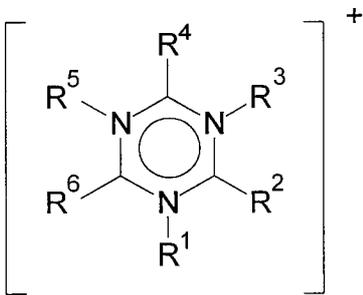
(8),

Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel (9)



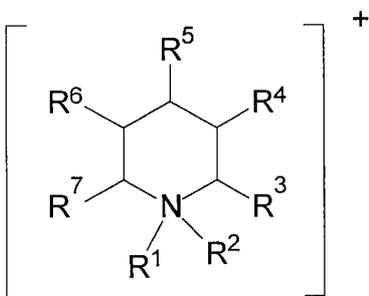
(9),

Triazolium-Kationen der allgemeinen Formel (10)



(10),

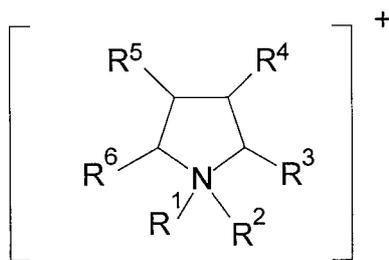
Picolinium-Kation der allgemeinen Formel (11)



(11),

und

Pyrrolidinium-Kation der allgemeinen Formel (12)



(12)

wobei die Reste R^{1-7} jeweils unabhängig voneinander organische Reste mit 1-20 C-Atomen bedeuten.

[0024] Die Reste R^1 bevorzugt aliphatische, cycloaliphatische, aromatische, araliphatische oder Oligoether-Gruppen.

[0025] Aliphatische Gruppen sind dabei geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit ein bis zwanzig Kohlenstoffatomen wobei in der Kette Heteroatome wie beispielsweise Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome enthalten sein können.

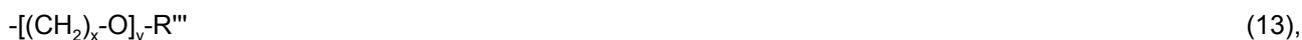
[0026] Die Reste R^{1-7} können gesättigt sein oder eine oder mehrere Doppel- oder Dreifachbindungen aufweisen, welche in der Kette konjugiert oder isoliert vorliegen können.

[0027] Beispiele für aliphatische Gruppen sind Kohlenwasserstoffgruppen, die ein bis 14 Kohlenstoffatome aufweisen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Octyl oder n-Decyl.

[0028] Beispiele für cycloaliphatische Gruppen sind cyclische Kohlenwasserstoffreste, die zwischen drei und zwanzig Kohlenstoffatome aufweisen, wobei sie Ring-Heteroatome enthalten können, wie beispielsweise Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome. Die cycloaliphatischen Gruppen können ferner gesättigt sein oder eine oder mehrere Doppel- oder Dreifachbindungen aufweisen, die konjugiert oder isoliert im Ring vorliegen können. Gesättigte cycloaliphatische Gruppen, insbesondere gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, die fünf bis acht Ringkohlenstoffatome, vorzugsweise fünf und sechs Ringkohlenstoffatome, aufweisen, sind bevorzugt.

[0029] Aromatische Gruppen carbocyclisch-aromatische Gruppen oder heterocyclisch-aromatische Gruppen können zwischen sechs und zweiundzwanzig Kohlenstoffatome aufweisen. Beispiele für geeignete aromatische Gruppen sind Phenyl, Naphthyl oder Anthracyl.

[0030] Oligoethergruppen sind Gruppen der allgemeinen Formel (13)



wobei

x und y unabhängig voneinander Zahlen zwischen 1 und 250 sind und

R''' eine aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Gruppe darstellt.

[0031] In einer darüber hinaus bevorzugten Ausführungsform wird eine ionische Flüssigkeit eingesetzt, deren Kationen $[A]^+$ sich nicht durch Deprotonierung oder oxidative Addition einer C-H-Bindung an einen niedervalenten Metallkomplex, Metallkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenliganden bilden können. Besonders bevorzugt sind als Kationen der eingesetzten ionischen Flüssigkeit N-Alkylpyridinium und 1,2,3-Trialkylimidazoliumkationen.

[0032] Diese Kationen $[A]^+$ werden in der besonders bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung insbesondere mit dem Anion $[Y]^-$ $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ kombiniert, so dass die folgenden ionischen Flüssigkeiten für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt sind:

1-Ethylpyridiniumbistrifluoromethylsulfonylimide

1-Butylpyridiniumbistrifluoromethylsulfonylimide

1-Hexylpyridiniumbistrifluoromethylsulfonylimide

1-Ethyl-3-methylpyridiniumbistrifluoromethylsulfonylimide

1-Butyl-3-methylpyridiniumbistrifluoromethylsulfonylimide
 1-Hexyl-3-methylpyridiniumbistrifluoromethylsulfonylimide
 1-Ethyl-4-methylpyridiniumbistrifluoromethylsulfonylimide
 1-Butyl-4-methylpyridiniumbistrifluoromethylsulfonylimide
 1-Hexyl-4-methylpyridiniumbistrifluoromethylsulfonylimide
 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazoliumbistrifluoromethylsulfonylimide
 1-Butyl-2,3-dimethylimidazoliumbistrifluoromethylsulfonylimide
 1-Hexyl-2,3-dimethylimidazoliumbistrifluoromethylsulfonylimide

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt als Zweiphasenreaktion, wobei der Katalysator als flüssige Phase und die Reaktionsprodukte als Flüssig- oder Gasphase eingesetzt werden können.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird der Übergangsmetallkomplex in der ionischen Flüssigkeit gelöst und mit einer nicht-mischbaren Phase im Reaktor kontaktiert, welche am Reaktorausgang das Reaktionsprodukt enthält, so dass die ionische Katalysatorlösung durch Phasentrennung im Prozess kontinuierlich abgetrennt und wieder in den Reaktor zurückgeführt wird.

[0035] Eine weitere Variante des Verfahrens besteht in einer Verfahrensführung dergestalt, dass ein Film der ionischen Katalysatorlösung auf ein Trägermaterial aufgebracht wird und der Katalysator in dieser Form in einer Gasphasenreaktion oder in einer Flüssigphasenreaktion mit der Reaktionsmischung in Kontakt gebracht wird. Diese Übertragung der für andere Reaktionen bekannten SILP-Technologie auf die Hydrosilylierung nicht polymerer Si-H-Verbindungen gemäß Formel (1) mit Alkenen gemäß Formel (2) war überraschenderweise sehr erfolgreich, da diese Verfahrensvariante die erste erfolgreiche Anwendung Pt-haltiger SILP-Katalysatoren darstellt. Ferner ist es überraschend, dass es trotz der bekannten Wasserempfindlichkeit der Hydrosilylierungsreaktion die Reaktion mit geträgerten ionischen Katalysatorlösungen gelingt. Auch die ausbleibende Deaktivierung des sensitiven Übergangsmetallkatalysators oder die mögliche Verschlechterung der Produktspezifität durch Wechselwirkungen des Trägers mit dem Katalysator konnte so nicht ohne weiteres vorhergesehen werden.

[0036] Das beschriebene Verfahren kann sowohl drucklos als auch unter Druck durchgeführt werden. Bevorzugt wird das Verfahren bei einem Druck bis 200 bar, besonders bevorzugt bei einem Druck bis 20 bar durchgeführt.

[0037] Besonders überraschend und von höchster wirtschaftlicher Bedeutung ist schließlich die Tatsache, dass für die besonders bevorzugten Varianten des Verfahrens gemäß dieser Erfindung eine erhöhte Selektivität zum gewünschten Produkt der Hydrosilylierungsreaktion beobachtet wird. Dieser Effekt wird auf die spezielle Lösungsumgebung der ionischen Flüssigkeit zurückgeführt.

Beispiele

[0038] Die im Folgenden verwendeten Abkürzungen haben die hier gezeigte Bedeutung:

Kat	Katalysator
IL	ionische Flüssigkeit
HV	Hochvakuum
Silan : AC	Molverhältnis Silan zu Allylchlorid
Pt-Konz	Platin-Konzentration
X1	Umsatz Allylchlorid
X2	Umsatz Trichlorsilan
	Selektivität zum Produkt: mol Produkt/mol Produkt + mol
S1	Tetrachlorsilan Selektivität zum Prosilan: mol Prosilan/mol Prosilan + mol
S2	Tetrachlorsilan

Y	Ausbeute
"TOF"	Turn-over-frequency
Tetra	Tetrachlorsilan
Prosilan	Propyltrichlorsilan
[EMMIM]	1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium
[BTA]	Bistrifluoromethansulfonylimide
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

Beispiel 1: Druckloser Hydrosilylierungsversuch mit ionischer Flüssigkeit am Beispiel der Synthese von 3-Chloropropyl-Trichlorsilan (erfindungsgemäß)

[0039] In einen ausgeheizten Kolben (100-250 ml) werden ca. 10 ml der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazoliumbistrifluoromethansulfonylimide vorgelegt. Diese wird unter ständigem Rühren (Magnetührer) bei 80°C (externe Temperaturregelung) im HV für eine Stunde vorgetrocknet. Ist die ionische Flüssigkeit annähernd feuchtigkeitsfrei werden 17 mg Platintetrachlorid (entspricht 1500 ppmn) eingewogen. Die ionische Katalysatorlösung wird nach der Zugabe des Katalysators erneut für eine Stunde unter Vakuum bei 80°C nachgetrocknet. Im Anschluss wird der Dreihalskolben unter stetigem Schutzgasstrom an den Rückflusskühler angeschlossen und mit einem Tropftrichter versehen. Der dritte Anschluss des Kolbens wird mit einem Kontaktthermometer zur internen Temperaturkontrolle verschlossen. Ist die Apparatur gasdicht verschlossen, werden sämtliche neu angeschlossene Anlagenteile im HV getrocknet. Danach werden die übrigen Reaktanden (3-Chloropropyltrichlorsilan: 5,6 g; Allylchlorid 5,6 g und Trichlorsilan: 12,5 g) unter Schutzgasatmosphäre eingewogen. Eine Vorlage des Produktes erniedrigt hierbei die Dampfdrücke der Edukte. Sämtliche Reaktanden (3-Chloropropyltrichlorsilan, Allylchlorid und Trichlorsilan) werden zur Einwaage in Spritzen vorgelegt tariert und nach der Zugabe in den Tropftrichter ausgewogen. Die Reaktionstemperatur von 100°C wird am Thermostaten eingestellt und geregelt. Die Temperatur des Intensivkühlers (-20°C) wird durch einen Kryostaten erzeugt. Ist die Reaktionstemperatur erreicht werden die Reaktanden vorsichtig aus dem Tropftrichter zugegeben (Tropfrate 5-40 Tropfen/min). Wird die Reaktionstemperatur um mehr als 10°C unterschritten wird die Zugabe unterbrochen bis die Reaktionstemperatur auf den Sollwert zurückgekehrt ist. Ist die Zugabe vollendet wird 60 min nachgerührt um vollständigen Umsatz der Reaktanden zu gewährleisten. Danach werden ionische Flüssigkeit und Produkte im Eisbad abgekühlt. Der Inhalt des Dreihalskolbens wird zur Phasentrennung in eine Spritze aufgenommen, organische Phase (oben) sowie ionische Katalysatorlösung werden separiert und in separate Gefäße abgefüllt. Es löst sich eine geringe Menge der Produkte in der ionischen Katalysatorlösung und kann falls gewünscht im Vakuum abgezogen werden. Die organische Phase wird mittels Gaschromatographie analysiert. Die Menge des in die Produktphase ausgebluteten Platins wird mittels ICP-AES ermittelt.

Vergleichsbeispiel 1: Druckloser Hydrosilylierungsversuch ohne ionische Flüssigkeit (nicht erfindungsgemäß)

[0040] Ein Dreihals-Kolben (100-250 ml) wird mit Tropftrichter und Kontaktthermometer zur internen Temperaturkontrolle versehen und unter Hochvakuum getrocknet. Anschließend werden in den Dreihalskolben 6,0 g des Produktes 3-Chloropropyltrichlorsilan unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Hierin werden bei 80°C (externe Temperaturregelung) ca. 8,5 mg (entspricht 600 ppmn Pt) des organischen Katalysatorkomplexes (Lösung von PtCl₄ in 1-Dodecen) unter ständigem Rühren (Magnetührer) gelöst. Danach werden die übrigen Reaktanden (Allylchlorid: 6,40 g und Trichlorsilan: 13,9 g) unter Schutzgasatmosphäre in den Tropftrichter eingewogen. Sämtliche Reaktanden (3-Chloropropyltrichlorsilan, Allylchlorid und Trichlorsilan) werden zur Einwaage in Spritzen vorgelegt tariert und nach der Zugabe ausgewogen. Es ist hierbei besonders auf das richtige Verhältnis der Reaktanden zu achten. Die Reaktionstemperatur von 100°C wird am Thermostaten eingestellt und geregelt. Die Temperatur des Intensivkühlers (-20°C) wird durch einen Kryostaten erzeugt. Ist die Reaktionstemperatur erreicht werden die Reaktanden vorsichtig aus dem Tropftrichter zugegeben (Tropfrate 5-40 Tropfen/min). Wird die Reaktionstemperatur um mehr als 10°C unterschritten wird die Zugabe unterbrochen bis die Reaktionstemperatur auf den Sollwert zurückgekehrt ist. Ist die Zugabe vollendet wird 60 min nachgerührt um den vollständigen Umsatz der Reaktanden zu gewährleisten. Nach der Reaktion werden die organischen Produkte mittels Gaschromatographie analysiert.

[0041] Die Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse von Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1.

Tabelle 1

		Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1
Kat		PtCl ₄	organische Katalysatorlösung
IL		[EMMIM] [BTA]	ohne IL
Vorlage		IL, Kat, GF15	Kat, GF15
Silan : AC		1,25 : 1	1,25 : 1
Pt-Konz		1500 ppm	600 ppm
X1	[mol%]	100	100
X2	[mol%]	92	95
S1	[mol%]	82	77
S2	[mol%]	44	29
Y (Produkt)	[mol%]	82	73
"TOF"	[1/h]	1425	1180
Y(Tetra)	[mol%]	14	19
Y(Prosilan)	[mol%]	11	8

Beispiel 2: Hydrosilylierungsversuch mit ionischer Flüssigkeit unter Druck (erfindungsgemäß)

[0042] In einen im Hochvakuum getrockneten und mit Argon gefluteten Laborautoklaven werden ca. 10 ml der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazoliumbistrifluoromethansulfonylimide vorgelegt. In die annähernd feuchtigkeitsfreie ionische Flüssigkeit werden 3,5 mg Platintetrachlorid (entspricht 300 ppmn) eingewogen. Die ionische Katalysatorlösung wird nach der Zugabe des Katalysators für eine Stunde unter Vakuum bei 100°C (interne Temperaturkontrolle) nachgetrocknet.

[0043] Danach werden die übrigen Reaktanden (3-Chlorpropyltrichlorsilan: 11,63 g; Allylchlorid: 6,7 g und Trichlorsilan: 13,4 g) unter Schutzgasatmosphäre in einen angeschlossenen Tropftrichter eingewogen. Sämtliche Reaktanden (3-Chlorpropyltrichlorsilan, Allylchlorid und Trichlorsilan) werden zur Einwaage in Spritzen vorgelegt tariert und nach der Zugabe in den Tropftrichter ausgewogen. Es ist hierbei besonders auf das richtige Verhältnis der Reaktanden zu achten. Nach dem Befüllen wird der Reaktor mittels Argon unter den Reaktionsdruck von 12 bar gesetzt. Die Reaktionstemperatur von 100°C wird an der Heizmanschette eingestellt und intern geregelt. Ist die Reaktionstemperatur erreicht werden die Reaktanden aus dem Tropftrichter zugegeben. Nach Ende der Reaktion (Dauer ca. zwei Stunden) wird der Autoklav vorsichtig im Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend unter Argonzufluss geöffnet. Der Inhalt wird zur Phasentrennung in eine Spritze aufgenommen, organische Phase (oben) sowie ionische Katalysatorlösung werden separiert und in separate Gefäße abgefüllt. Es löst sich eine geringe Menge der Produkte in der ionischen Katalysatorlösung und kann falls gewünscht im Vakuum abgezogen werden. Die organische Phase wird mittels Gaschromatographie analysiert. Die Menge des in die Produktphase ausgebluteten Platins wird mittels ICP-AES ermittelt.

Vergleichsbeispiel 2: Hydrosilylierungsversuch ohne ionische Flüssigkeit unter Druck (nicht erfindungsgemäß)

[0044] In einen im Hochvakuum getrockneten und mit Argon gefluteten Laborautoklaven werden ca. 6,5 g 3-Chlorpropyltrichlorsilan vorgelegt. In die annähernd feuchtigkeitsfreie Flüssigkeit werden 8,5 mg (entspricht 600 ppmn Pt) des organischen Katalysatorkomplexes (Lösung von PtCl₄ in 1-Dodecen) eingewogen.

[0045] Danach werden die übrigen Reaktanden (Allylchlorid: 6,0 g und Trichlorsilan: 13 g) unter Schutzgasatmosphäre in einen angeschlossenen Tropftrichter eingewogen. Sämtliche Reaktanden (3-Chlorpropyltrichlorsilan, Allylchlorid und Trichlorsilan) werden zur Einwaage in Spritzen vorgelegt tariert und nach der Zugabe ausgewogen. Es ist hierbei besonders auf das richtige Verhältnis der Reaktanden zu achten. Nach dem Befüllen wird der Reaktor mittels Argon unter den Systemdruck von 12 bar gesetzt. Die Reaktionstemperatur von 100°C wird an der Heizmanschette eingestellt und intern geregelt. Ist die Reaktionstemperatur erreicht werden die Reaktanden aus dem Tropftrichter zugegeben. Nach Ende der Reaktion (Dauer ca. zwei Stunden) wird der Autoklav vorsichtig im Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend unter Argonzufluss geöffnet. Der Inhalt wird zur Phasentrennung in eine Spritze aufgenommen, organische Phase (oben) sowie ionische

Katalysatorlösung werden separiert und in separate Gefäße abgefüllt. Es löst sich eine geringe Menge der Produkte in der ionischen Katalysatorlösung und kann falls gewünscht im Vakuum abgezogen werden. Die organische Phase wird mittels Gaschromatographie analysiert.

[0046] Die Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse von Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2.

Tabelle 2

		Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 2
Kat		PtCl ₄	organische Katalysatorlösung
IL		[EMMIM][BTA]	ohne IL
Vorlage		IL, Kat, Produkt	Kat, Produkt
Silan : AC		1,25 : 1	1,25 : 1
Pt-Konz		300 ppm	600 ppm
X1	[mol %]	98	98
X2	[mol %]	97	99
S 1	[mol %]	74	73
S 2	[mol %]	48	49
Y (GF15)	[mol %]	52	65
"TOF"	[1/h]	2214	1467
Y (Tetra)	[mol %]	16	19
Y (Prosilan)	[mol %]	15	18

Beispiel 3: Druckloser Hydrosilylierungsversuch mit ionischer Flüssigkeit am Beispiel der Synthese von 3-Chlorpropyl-Trichlorsilan (erfindungsgemäß)

[0047] In einen ausgeheizten Kolben (100-250 ml) werden ca. 10 ml der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazoliumbistrifluoromethylsulfonylemide vorgelegt. Diese wird unter ständigem Rühren (Magnetrührer) bei 80°C (externe Temperaturregelung) im HV für eine Stunde vorgetrocknet. Ist die ionische Flüssigkeit annähernd feuchtigkeitsfrei werden 0,62 mg Platintetrachlorid (entspricht 55 ppm) eingewogen. Die ionische Katalysatorlösung wird nach der Zugabe des Katalysators erneut für eine Stunde unter Vakuum bei 80°C nachgetrocknet. Im Anschluss wird der Dreihalskolben unter stetigem Schutzgasstrom an den Rückflusskühler angeschlossen und mit einem Tropftrichter versehen. Der dritte Anschluss des Kolbens wird mit einem Kontaktthermometer zur internen Temperaturkontrolle verschlossen. Ist die Apparatur gasdicht verschlossen, werden sämtliche neu angeschlossenen Anlagenteile im HV getrocknet. Danach werden die übrigen Reaktanden (3-Chlorpropyltrichlorsilan: 5,6 g; Allylchlorid 5,6 g und Trichlorsilan: 12,5 g) unter Schutzgasatmosphäre eingewogen. Eine Vorlage des Produktes erniedrigt hierbei die Dampfdrücke der Edukte. Sämtliche Reaktanden (3-Chlorpropyltrichlorsilan, Allylchlorid und Trichlorsilan) werden zur Einwaage in Spritzen vorgelegt tariert und nach der Zugabe in den Tropftrichter ausgewogen. Die Reaktionstemperatur von 100°C wird am Thermostaten eingestellt und geregelt. Die Temperatur des Intensivkühlers (-20°C) wird durch einen Kryostaten erzeugt. Ist die Reaktionstemperatur erreicht werden die Reaktanden vorsichtig aus dem Tropftrichter zugegeben (Tropfrate 5-40 Tropfen/min). Wird die Reaktionstemperatur um mehr als 10°C unterschritten wird die Zugabe unterbrochen bis die Reaktionstemperatur auf den Sollwert zurückgekehrt ist. Ist die Zugabe vollendet wird 60 min nachgerührt um vollständigen Umsatz der Reaktanden zu gewährleisten.

[0048] Danach werden ionische Flüssigkeit und Produkte im Eisbad abgekühlt. Der Inhalt des Dreihalskolbens wird zur Phasentrennung in eine Spritze aufgenommen, organische Phase (oben) sowie ionische Katalysatorlösung werden separiert und in separate Gefäße abgefüllt. Es löst sich eine geringe Menge der Produkte in der ionischen Katalysatorlösung und kann falls gewünscht im Vakuum abgezogen werden. Die organische Phase wird mittels Gaschromatographie analysiert. Die Menge des in die Produktphase ausgebluteten Platins wird mittels ICP-AES ermittelt.

Beispiel 4: Hydrosilylierung mit der SILP-Technologie (erfindungsgemäß)

[0049] Als Trägermaterial wird ein Silica-Granulat (ca. 5 g) mit einer Korngrößenverteilung von 0,2 bis 0,5 mm verwendet. Vor dem Aufbringen der ionischen Flüssigkeit wird der Träger über mehrere Stunden bei 450°C kalzinieren und noch im heißen Zustand unter Schutzgas gestellt. Die ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbistrifluoromethansulfonylimide (1,0 g) ist bereits mit dem Katalysator (PtCl₄: 0,7 mg; entspricht 55 ppmn) beladen und wird im 10-fachen Überschuss Methanol gelöst. Das Trägermaterial wird mit der IL-Methanol-Lösung vereinigt und gerührt, bis eine homogene Verteilung sichergestellt werden kann. Im abschließenden Schritt wird das Methanol vorsichtig unter Vakuum und mäßig erhöhter Temperatur (ca. 50°C) entfernt. Dieser SILP-Katalysator wird anschließend unter ständigem Rühren (Magnetrührer) bei 80°C (externe Temperaturregelung) im HV für eine Stunde getrocknet.

[0050] Ein Dreihals-Kolben (100-250 ml) wird mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Kontaktthermometer zur internen Temperaturkontrolle versehen. Zwischen Rückflusskühler und Dreihalskolben ist hierbei eine beheizbare Glassfritte zur Verwahrung des Katalysators eingesetzt. Die gesamte Apparatur wird inklusive SILP-Katalysator im Hochvakuum getrocknet. Ist die Apparatur abgekühlt wird der Tropftrichter unter stetigem Schutzgasstrom mit 6,3 g Allylchlorid sowie 11,7 g Trichlorsilan befüllt. Sämtliche Reaktanden (Allylchlorid und Trichlorsilan) werden zur Einwaage in Spritzen vorgelegt tariert und nach der Zugabe in den Tropftrichter ausgegossen. Es ist hierbei besonders auf das richtige Verhältnis der Reaktanden zu achten. Die Reaktionstemperatur von 100°C wird über die Heizschnur der Glasfritte eingestellt und geregelt. Die Temperatur des Intensivkühlers (-20°C) wird durch einen Kryostaten erzeugt. Der Dreihalskolben dient als Verdampfer der Edukte und wird mittels eines Ölbad auf 100°C geheizt. Ist die Reaktionstemperatur erreicht werden die Reaktanden vorsichtig aus dem Tropftrichter zugegeben (Tropfrate 5-40 Tropfen/min). Wird die Reaktionstemperatur um mehr als 10°C unterschritten wird die Zugabe unterbrochen bis die Reaktionstemperatur auf den Sollwert zurückgekehrt ist. Nach der Reaktion werden die organischen Produkte mittels Gaschromatographie analysiert. Am SILP haftende Reste organischen Materials können mittels Vakuum oder trockenem Cyclohexan abgetrennt werden. Die Menge des in die Produktphase ausgebluteten Platins wird mittels ICP-AES ermittelt.

[0051] Die Tabelle 3 zeigt eine Gegenüberstellung von Beispiel 3 und 4

Tabelle 3

		Beispiel 3	Beispiel 4
Kat		PtCl ₄	PtCl ₄
IL		EMMIM BTA	EMMIM BTA
Besonderheit			SILP
Vorlage		IL, Kat	IL, Kat
Silan : AC		1 : 1	1 : 1
Pt-Konz		55 ppm	55 ppm
X1	[mol %]	95	85
X2	[mol %]	91	89
S-Total	[mol %]	76	72
S1	[mol %]	77	73
S2	[mol %]	4	4
Y (GF15)	[mol %]	64	70
"TOF"	[1/h]	5347	2184
Y(Tetra)	[mol %]	18	25
Y(Prosilan)	[mol %]	1	1

Beispiel 5: Rezyklierungsversuche (erfindungsgemäß)

[0052] In einen ausgeheizten Kolben (100-250 ml) werden ca. 10 ml der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbistrifluoromethansulfonylimide vorgelegt. Diese wird unter ständigem Rühren (Magnetrührer) bei 80°C (externe Temperaturregelung) im HV für eine Stunde vorgetrocknet. Ist die ionische

Flüssigkeit annähernd feuchtigkeitsfrei werden 0,7 mg Platintetrachlorid (entspricht 55 ppm) eingewogen. Die ionische Katalysatorlösung wird nach der Zugabe des Katalysators erneut für eine Stunde unter Vakuum bei 80°C nachgetrocknet. Im Anschluss wird der Dreihalskolben unter stetigem Schutzgasstrom an den Rückflusskühler angeschlossen und mit einem Tropftrichter versehen. Der dritte Anschluss des Kolbens wird mit einem Kontaktthermometer zur internen Temperaturkontrolle verschlossen. Schliffe, welche während der Reaktion oder Präparation nicht betätigt werden müssen, werden zusätzlich mit Parafilm gesichert. Ist die Apparatur gasdicht verschlossen, werden sämtliche neu angeschlossenen Anlagenteile im HV getrocknet. Danach werden die übrigen Reaktanden (Allylchlorid: 6,4 g und Trichlorsilan: 11,7 g) unter Schutzgasatmosphäre eingewogen. Sämtliche Reaktanden (Allylchlorid und Trichlorsilan) werden zur Einwaage in Spritzen vorgelegt tariert und nach der Zugabe in den Tropftrichter ausgewogen. Es ist hierbei besonders auf das richtige Verhältnis der Reaktanden zu achten. Die Reaktionstemperatur von 100°C wird am Thermostaten eingestellt und geregelt. Die Temperatur des Intensivkühlers (-20°C) wird durch einen Kryostaten erzeugt. Ist die Reaktionstemperatur erreicht werden die Reaktanden vorsichtig aus dem Tropftrichter zugegeben (Tropfrate 5-40 Tropfen/min). Wird die Reaktionstemperatur um mehr als 10°C unterschritten wird die Zugabe unterbrochen bis die Reaktionstemperatur auf den Sollwert zurückgekehrt ist. Ist die Zugabe vollendet wird 60 min nachgerührt um vollständigen Umsatz der Reaktanden zu gewährleisten. Danach werden ionische Flüssigkeit und Produkte im Eisbad abgekühlt. Der Inhalt des Dreihalskolbens wird zur Phasentrennung in eine Spritze aufgenommen, organische Phase (oben) sowie ionische Katalysatorlösung werden separiert und in separate Gefäße abgefüllt. Es löst sich eine geringe Menge der Produkte in der ionischen Katalysatorlösung und kann falls gewünscht im Vakuum abgezogen werden. Die organische Phase wird mittels Gaschromatographie analysiert. Die Menge des in die Produktphase ausgebluteten Platins wird mittels ICP-AES ermittelt.

[0053] Die ionische Flüssigkeit wird ohne Aufarbeitung erneut in die Apparatur eingebracht und auf die bereits beschriebene Weise (Vorbereitung und Menge der eingesetzten Reaktanden) erneut in die Reaktion eingesetzt. Es ist hierbei auf ausreichende Schutzgastechnik zu achten. Eine Trocknung der ionischen Flüssigkeit im Vakuum kann hierbei entfallen. Eine solche Rezyklierung ist für mindestens vier Schritte erfolgreich durchführbar.

[0054] Die Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse nach der jeweiligen Rezyklierung. Dabei sieht man, dass die Wiederverwendung der ionischen Katalysatorlösung auch nach der dritten Rezyklierung zu guten Ergebnissen führt.

Tabelle 4

IL		EMIM ETA	EMIM BTA	EMIM ETA	EMIM BTA
Besonderheit			Rezykl. 1	Rezykl. 2	Rezykl. 3
Vorlage		IL, Kat	IL, Kat	IL, Kat	IL, Kat
Silan : AC		1:1	1:1	1:1	1:1
Pt-Konz		55 ppm	55 ppm	55 ppm	55 ppm
X1	[mol %]	97	95	97	95
X2	[mol %]	98	94	98	91
S1	[mol %]	86	80	88	77
S2	[mol %]	3	9	18	4
Y (Produkt)	[mol %]	67	63	66	64
"TOF"	[1/h]	5223	4600	5048	5347
Y(Tetra)	[mol %]	11	14	9	18
Y(Prosilan)	[mol %]	0	1	2	1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Silanen durch Hydrosilylierung, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Katalysator der Hydrosilylierungsreaktion eine Übergangsmetallkomplexverbindung eingesetzt wird, welche während der Reaktion in einer ionischen Flüssigkeit gelöst vorliegt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator der Hydrosilylierungsreaktion eine Komplexverbindung des Platins, Iridiums oder Rhodiums eingesetzt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Hydrosilylierung nichtpolymere Verbindungen der allgemeinen Formel (1)



mit Alkenen der allgemeinen Formel 2



umgesetzt werden, wobei

R unabhängig voneinander ein H, einen einwertigen Si-C gebundenen, gegebenenfalls halogensubstituierten C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoff-, Chlor-, oder C₁-C₁₈-Alkoxyrest, a 1,2 oder 3,

b 4-a,

R⁸, R⁹, R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander ein H, einen einwertigen gegebenenfalls mit F, Cl, OR, NR₂, CN oder NCO substituierten C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoff-, Chlor-, Fluor- oder C₁-C₁₈-Alkoxyrest, wobei jeweils 2 Reste von R⁸, R⁹, R¹⁰ und R¹¹ gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen cyclischen Rest bilden können, bedeuten.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als ionische Flüssigkeit, eine ionische Flüssigkeit der allgemeinen Formel (4) eingesetzt wird



wobei

[Y]⁻ das Anion ausgewählt wird aus der Gruppe enthaltend [Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)borat], ([BARF]), Tetraphenylborat ([BF₄]⁻), Hexafluorophosphat ([PF₆]⁻), Trispentafluoroethyltrifluorophosphat ([P(C₂F₅)₃F₃]⁻), Hexafluoroantimonat ([SbF₆]⁻), Hexafluoroarsenat ([AsF₆]⁻), Fluorosulfonat, [R'-COO]⁻, [R'-SO₃]⁻, [R'-O-SO₃]⁻, [R'₂-PO₄]⁻, oder [(R'-SO₂)₂N]⁻, wobei R' ein linearer oder verzweigter 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthaltender aliphatischer oder alicyclischer Alkyl-, ein C₅-C₁₈-Aryl- oder ein C₅-C₁₈-Aryl-C₁-C₆-alkyl-Rest ist, dessen Wasserstoffatome vollständig oder teilweise durch Fluoratome substituiert sein können, und

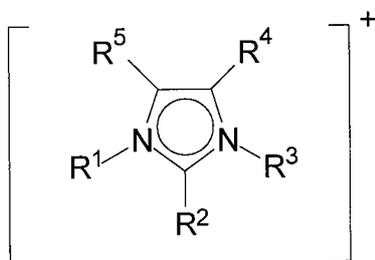
[A]⁺ das Kation ausgewählt wird aus der Gruppe enthaltend Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel (5)



Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel (6)

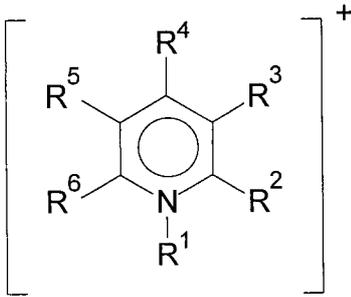


Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel (7)



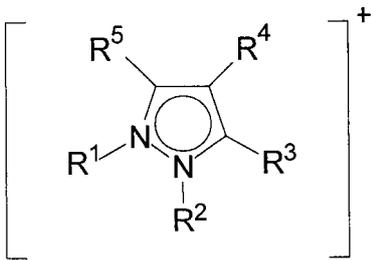
(7),

Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel (8)



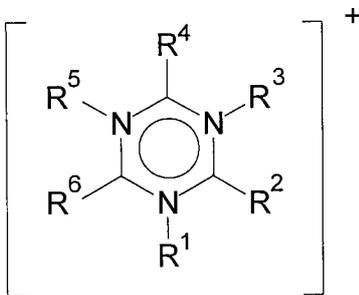
(8),

Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel (9)



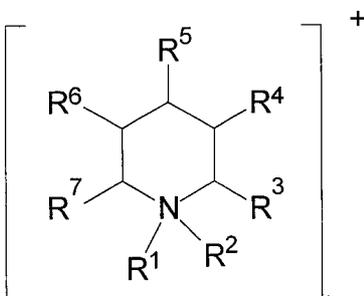
(9),

Triazolium-Kationen der allgemeinen Formel (10)



(10),

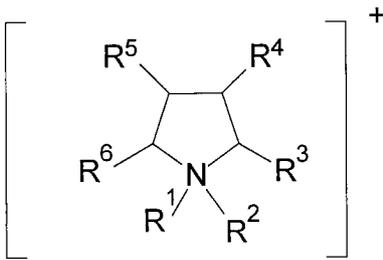
Picolinium-Kation der allgemeinen Formel (11)



(11),

und

Pyrrolidinium-Kation der allgemeinen Formel (12)



(12)

wobei die Reste R^{1-7} jeweils unabhängig voneinander organische Reste mit 1-20 C-Atomen bedeuten.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass es als Zweiphasenreaktion durchgeführt wird, wobei der Katalysator als flüssige Phase und die Reaktionsprodukte als Flüssig- oder Gasphase eingesetzt werden.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in der ionischen Flüssigkeit gelöst und mit einer nicht-mischbaren Phase im Reaktor kontaktiert wird, welche am Reaktorausgang das Reaktionsprodukt enthält, so dass die ionische Katalysatorlösung durch Phasentrennung im Prozess kontinuierlich abgetrennt und wieder in den Reaktor zurückgeführt wird.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein Film der ionischen Katalysatorlösung auf ein Trägermaterial aufgebracht wird und der Katalysator in dieser Form in einer Gasphasenreaktion oder in einer Flüssigphasenreaktion mit der Reaktionsmischung in Kontakt gebracht wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen