

*Journal of Organometallic Chemistry*, 148 (1978) 119–125  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## HYDROGENOLYSE DES DISILANES ISSUS DE LA SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DES METHYLCHLOROSILANES. OBTENTION DE $\text{MeSiHCl}_2$ ET $\text{Me}_2\text{SiHCl}$

RAYMOND CALAS, GERARD DELERIS, JACQUES DUNOGUES,

*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S. (no. 35). Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cédex (France)*

MARCEL LEFORT et CHRISTIAN SIMMONET

*Société Rhône-Poulenc, Centre de Recherches des Carrières, 69190 Saint Fons (France)*

(Reçu le 3 octobre 1977)

### Summary

The chlorodisilane residue from the industrial synthesis of methylchlorosilanes is cleaved under hydrogen (25 bars) in the presence of HMPT/nickelocene mixture or nickel (resulting from the reduction of dry  $\text{NiCl}_2$  by  $\text{Et}_3\text{SiH}$ ) and leads to the formation of methyldichlorosilane (noble product), to the detriment of the methyltrichlorosilane (much less noble). This reaction also gives an appreciable amount of the rare and very useful dimethylchlorosilane.

### Résumé

La scission des disilanes chlorés résidus de la synthèse industrielle des méthylchlorosilanes sous atmosphère d'hydrogène, (25 bars), est catalysée par le couple HMPT/nickelocène ou nickel réduit (obtenu par réduction de  $\text{NiCl}_2$  par  $\text{Et}_3\text{SiH}$ ) et donne du méthyldichlorosilane (produit noble) au détriment du méthyltrichlorosilane (beaucoup moins noble). Elle permet aussi l'obtention de quantités appréciables de diméthylchlorosilane, dérivé rare et recherché.

---

### 1. Introduction

La récupération des méthylchlorosilanes issus de la synthèse industrielle des méthylchlorosilanes (synthèse directe) a suscité de nombreuses recherches. Si ces disilanes peuvent être aisément convertis en  $\text{MeSiCl}_3$  et  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  [1], s'ils permettent l'accès à  $\text{MeSiHCl}_2$  [2], aucun procédé de scission opérationnel n'avait jusqu'ici permis l'obtention de quantités appréciables de  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$ , produit

recherché puisqu'il est utilisé pour l'élaboration d'oligomères ou polymères possédant des liaisons Si—H en bouts de chaîne permettant des copolymérisations ou des réticulations ultérieures. En effet, si l'on excepte la récupération de  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$  formé en quantité extrêmement faible dans la synthèse directe, les autres méthodes (méthylation partielle de  $\text{HSiCl}_3$  ou  $\text{HMeSiCl}_2$ , scission de  $(\text{Me}_2\text{Si})_n$  par  $\text{HCl}$  [3]), ne sont pas applicables industriellement. Signalons toutefois qu'une nouvelle méthode de synthèse directe orientée vers la formation de  $\text{HMeSiCl}_2$  et  $\text{HSiMe}_2\text{Cl}$  a été récemment proposée [4].

La recherche de méthodes nouvelles de synthèse de  $\text{HMe}_2\text{SiCl}$  a motivé l'étude de l'hydrogénolyse des disilanes en présence de complexes de métaux de transition entreprise par Atwell et al. (Dow Corning Corp.) [5]. Cependant ce procédé, très efficace dans le cas de  $\text{Me}_6\text{Si}_2$ , nécessite des pressions et des températures élevées pour l'hydrogénolyse des disilanes chlorés industriels.

La méthode que nous proposons est basée sur l'utilisation d'un couple hexaméthylphosphorotriamide (HMPT)/nickel réduit (obtenu par réduction de  $\text{NiCl}_2$  par  $\text{Et}_3\text{SiH}$  [6]) ou nickelocène. Elle permet d'obtenir des résultats satisfaisants dans des conditions beaucoup plus douces; les travaux préliminaires ont justifié le dépôt d'un Brevet d'invention [7].

## 2. Résultats

Les essais ont été effectués sur des disilanes chlorés résidus de la synthèse directe après distillation préalable. Une première série d'essais a été effectuée sur une coupe de distillation comprise entre 145 et 160°C que nous appellerons "Disilanes A".

En outre, bien que la composition des ces disilanes dépende de nombreux facteurs, une autre série d'essais a été réalisée sur une fraction analysée contenant en poids 81% de tétraméthylchlorodisilanes (essentiellement  $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMeCl}_2$ ), 17% de trichlorotriméthylidisilanes et 2% de dichlorotétraméthylidisilanes, que nous appellerons "Disilanes B" dont la composition est très voisine des précédents (coupe de distillation comparable).

Nous envisagerons successivement la scission par le couple HMPT/nickel réduit puis par le couple HMPT/ $\text{Cp}_2\text{Ni}$ . Rappelons toutefois que la scission des "disilanes A ou B" par l'HMPT seul [1c, 2b] conduit, avec un rendement en poids pouvant atteindre 80% à un mélange de composition  $\text{MeSiCl}_3 \sim 61\%$ ,  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \sim 36\%$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl} \sim 3\%$ .

### A. Scission des disilanes chlorés par le couple HMPT/nickel réduit.

Le nickel utilisé a été obtenu par réduction de  $\text{NiCl}_2$  par  $\text{Et}_3\text{SiH}$  selon une technique mise au point au Laboratoire [6]. Ce nickel a été choisi en raison de son efficacité comme agent d'hydrogénation [6a].

1. Scission des "disilanes A". Les essais ont été effectués à partir de 50 g de "Disilanes A", de quantités variables d'HMPT (cf. Tableau 1), et de nickel préparé à partir de 1 g de  $\text{NiCl}_2$  anhydre (chauffage à 250°C pendant 2 heures avec plusieurs broyages sous atmosphère sèche), en respectant le mode opératoire suivant [6] : 1 g de  $\text{NiCl}_2$  est traité en atmosphère inerte par 5 g de  $\text{HSiEt}_3$  au reflux, pendant 2 h. Après addition de 5 ml de décaline, on élimine sous vide de la trompe à eau le triéthylsilane restant et le triéthylchlorosilane formé.

TABLEAU 1  
 REACTION DES "DISILANES" EN PRESENCE D'HYDROGENE CATALYSEE PAR LE COUPLE HMPT/NICKEL

Types d'essai	T (°C)	Durée (h)	HMPT % en poids	Rdt. (%) total de réaction	Composition du mélange (% en poids)					
					MeSiH <sub>2</sub> Cl	Me <sub>2</sub> SiHCl	MeSiHCl <sub>2</sub>	Me <sub>3</sub> SiCl	Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	MeSiCl <sub>3</sub>
1 <sup>a</sup>	150	48	10	a	24,3 <sup>a</sup>	7,7 <sup>a</sup>	68 <sup>a</sup>			
2	160	85	3	51	4,9	10,8	59,3	2,0	7,8	15,2
	80	24								
3	150	24	3	63	15,3	8,7	52,8	1,7	10,9	10,6
	200	24								
4	80	24								
	150	24	1	47	6,1	1,9	52,2	2,8	14,3	22,7
5	200	24	0	15	7,2	16,2	51,3	2,3	10,0	13,0
	80	24								
6 <sup>b</sup>				76	3,4	1,6	36,1	2,4	23,6	32,9
7 <sup>b</sup>				80	7,9	2,9	41,3	2,2	21,8	23,5
8 <sup>b</sup>				75	4,9	2,8	40,2	2,2	24,9	25,0

a 1er essai effectué; nous nous sommes essentiellement attachés à doser les produits d'hydrogénation formés sans considérer les produits de simple redistribution. Le pourcentage donné concerne donc ici les hydrogénochlorosilanes. b Conditions, voir texte.

Les "Disilanes A", le nickel et l'HMPT sont alors mélangés dans un autoclave de 250 ml puis mis sous pression d'hydrogène (après plusieurs purges à l'hydrogène) ( $135 \text{ kg/cm}^2$ ); le mélange est alors chauffé avec agitation pendant une durée et à une température donnée par le Tableau 1. Après refroidissement à  $0^\circ\text{C}$ , on procède au dégazage, effectué très lentement de manière à éviter l'entraînement de produits légers. Puis l'autoclave est ouvert sous atmosphère inerte. Le produit réactionnel est alors distillé et le distillat analysé en CPV (colonnes QF<sub>1</sub> : poly(trifluoro-3,3,3)propylméthylsiloxane à 10% sur chromosorb P (60–80 mesh)). Les résultats sont rapportés dans le Tableau 1. Ce tableau appelle les remarques suivantes: (1) La formation de  $\text{MeClSiH}_2$ , s'explique par la dismutation de  $\text{MeSiHCl}_2$ , déjà connue, en particulier en présence d'HMPT [8]. D'autres réac-



tions d'échange  $\geq\text{Si-H} \geq\text{Si-Cl}$  peuvent être envisagées; elles feront l'objet d'une publication ultérieure.

(2) En l'absence d'HMPT (essai no. 5), la réaction est très lente, mais le pourcentage de  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$  dans les produits d'hydrogénolyse est supérieur à celui des autres essais. Ceci peut s'expliquer par le fait que le disilane triméthylé s'hydrogène mieux que le diméthylé.

Cette conclusion est en accord avec les résultats d'Atwell et al. [5] qui ont montré qu'en présence de palladium sur charbon,  $\text{Me}_6\text{Si}_2$  subissait aisément l'hydrogénolyse alors que la réaction était très difficile avec  $\text{Cl}_4\text{Si}_2\text{Me}_2$  et  $\text{Cl}_3\text{Si}_2\text{Me}_3$ .

(3) L'examen des essais no. 1–4 montre que le taux de redistribution (sans hydrogénolyse) n'est pas très élevé et que, malgré la dismutation partielle de  $\text{MeSiHCl}_2$ , la proportion de  $\text{MeSiCl}_3$  dans le mélange  $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{Me}_2\text{SiCl}_2-\text{MeSiCl}_3$  est beaucoup plus faible que lorsqu'on effectue la redistribution en présence d'HMPT seul [1c].

Ceci amène à penser que l'HMPT n'agit pas seulement comme agent de redistribution et le nickel seulement comme un catalyseur hétérogène d'hydrogénation classique, et nous a conduit à admettre une association entre le nickel et l'HMPT.

Le rendement de la réaction d'hydrogénolyse ainsi que la proportion de  $\text{Me}_2\text{HSiCl}$  dans les produits d'hydrogénation passe par un maximum lorsqu'on fait varier la quantité d'HMPT introduite. Ceci est en accord avec la possibilité de trois types de réactions concurrentes: (a) L'hydrogénolyse par le nickel seul (très lente). (b) L'hydrogénolyse par le "couple Ni/HMPT", qui peut être très rapide. (c) La simple redistribution dont l'importance est liée au pourcentage d'HMPT.

Signalons que la réduction des chloromonosilanes par l'hydrogène n'a pas lieu en quantité notable dans nos conditions opératoires. Elle nécessite habituellement des températures beaucoup plus élevées ( $350-400^\circ\text{C}$  en présence de divers catalyseurs et les taux de conversion sont faibles [12].

2. *Scission des "Disilanes B"*. Nous avons ici modifié les conditions expérimentales pour déterminer la durée de l'hydrogénation et suivi le mode opératoire suivant: dans un autoclave de 250 ml, on introduit sous balayage d'argon, 150 g de "Disilanes B", 4.5 g d'HMPT et une suspension de nickel dans de la décaline (préparée à partir de 2 g de  $\text{NiCl}_2$  sec, 15 ml de  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (reflux 2 h) et élimination de  $\text{Et}_3\text{SiH}$  et  $\text{Et}_3\text{SiCl}$  sous vide (trompe à eau) après addition de 15 ml de décaline). L'autoclave fermé est ensuite placé dans un four à tempéra-

ture régulée. Après plusieurs purges à l'hydrogène, la pression d'hydrogène est fixée à 25 bars et l'on chauffe en agitant: à 110°C, on observe une absorption d'hydrogène et, lorsque la pression est tombée à 15 bars, on la réajuste à 25 bars. L'absorption de l'hydrogène dure environ 10 min dans ces conditions; on termine l'opération à 150°C, sous une pression d'hydrogène de 25 bars (15 min supplémentaires). Après refroidissement, le produit est transvasé (sous balayage d'argon) et les produits légers sont distillés par chauffage à l'aide d'un bain d'huile (colonne de 15 cm garnie d'anneaux Raschig): 120 g (112.5 g lors d'essai effectué avec 4.5 g d'HMPT) Eb. 35—75°C/760 mmHg.

L'analyse par CPV (toujours avec les colonnes QF<sub>1</sub>) donne les résultats rapportés dans le Tableau 1, essai no. 6.

L'essai avec les "Disilanes B" montre que, si l'on opère sous seulement 25 bars, 10 min à 110°C et 15 min à 150°C, le pourcentage de MeSiHCl<sub>2</sub> est à peine supérieur à celui de MeSiCl<sub>3</sub> et qu'une forte pression d'hydrogène est nécessaire pour avoir une hydrogénolyse convenable. Pour améliorer les résultats nous avons donc remplacé le nickel réduit par le nickelocène qui permet d'avoir un milieu homogène au départ de l'opération.

### B. Scission des disilanes chlorés par le couple HMPT/nickelocène

Nous avons ici opéré avec les "Disilanes B" selon le même processus que celui décrit pour ces mêmes disilanes dans la partie A. Deux essais ont été effectués avec 150 g de "Disilanes B": (a) l'un avec 1.5 g d'HMPT et 1 g de Cp<sub>2</sub>Ni (essai no. 7); l'autre avec 4.5 g d'HMPT et 1 g de Cp<sub>2</sub>Ni (essai no. 8).

Notons que l'hydrogénolyse des disilanes chlorés par Cp<sub>2</sub>Ni en l'absence d'HMPT s'effectue en très faible proportion, ce qui est à rapprocher des travaux d'Atwell et al. [5] avec les complexes du palladium.

Ces résultats appellent les commentaires suivants: (1) Le produit essentiel de la réaction est ici le méthyldichlorosilane, produit noble et sa formation s'accompagne d'une diminution de la quantité de MeSiCl<sub>3</sub> formé, si l'on compare à la scission en l'absence d'hydrogène [1]. A l'exception de MeSiCl<sub>3</sub> tous les autres produits sont intéressants et en particulier Me<sub>2</sub>SiHCl auquel on peut accéder par cette voie.

(2) Comparativement aux essais d'Atwell et al. [5] (effectués avec (Bu<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>, 1 mol %) notre méthode présente l'avantage d'être très rapide (moins d'une  $\frac{1}{2}$  h) et de nécessiter une température et surtout une pression très inférieure (25 bars au lieu de 210 kg/cm<sup>2</sup>) pour un taux de conversion identique.

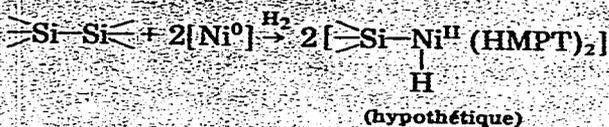
(3) Le mode opératoire et les résultats obtenus sont sensiblement comparables à ceux donnés par le nickel réduit.

### 3. Discussion

Des complexes à liaisons silicium—métal de transition ont été obtenus par action de l'hexachlorodisilane sur (Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>Pt [9] et du trichlorosilane sur (diphos)<sub>2</sub>Pt [10]. De même, Kumada et al. [11] ont montré que le trichlorosilane et le méthyldichlorosilane réagissent sur Et<sub>2</sub>Ni(bipyridyle) pour conduire respectivement à (Cl<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Ni(bipyridyle) et (MeCl<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>Ni(bipyridyle).

Lors de l'hydrogénolyse des disilanes chlorés on peut admettre la scission du disilane par le nickel sous forme de [Ni<sup>0</sup>], la nature des ligandes autour de

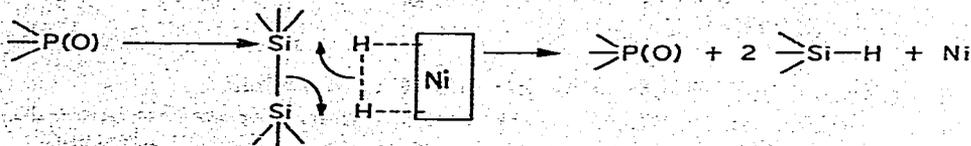
l'atome de nickel étant inconnue:



En plus de son intervention possible comme ligande au niveau de  $[\text{Ni}^0]$  le rôle de l'HMPT pourrait être de faciliter la formation d'un complexe du  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , soit en le stabilisant, soit en permettant la solubilisation.

Enfin, l'HMPT contribue à l'affaiblissement de la liaison  $\text{>Si-Si<}$  et, en tout état de cause, on peut expliquer la formation de  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  et  $\text{MeSiCl}_3$  par l'action directe de l'HMPT sur les disilanes chlorés [1c].

*Remarque:* Le mécanisme schématisé ci-après n'a pas été retenu: étant donné la faible quantité de nickel utilisé et la grande rapidité de la réaction de redistri-



bution en  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  et  $\text{MeSiCl}_3$ , en l'absence de nickel, un tel mécanisme explique mal que l'on n'obtienne pas ces deux chlorosilanes en quantité beaucoup plus importantes. De plus, le nickel jouant ici le rôle d'un catalyseur classique d'hydrogénation, ce mécanisme n'explique pas les différences observées entre les essais 5 d'une part et 1-4 d'autre part en ce qui concerne la quantité de  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$  obtenue dans les produits d'hydrogénolyse.

## Conclusion

L'intérêt de ce travail réside en deux points essentiels: (a) L'obtention en quantité appréciable de diméthylchlorosilane, produit très rare et recherché, à partir de résidus de la synthèse industrielle des méthylchlorosilanes, dans des conditions très modérées de température et de pression. Le diméthylchlorosilane formé est séparable par distillation. (b) La formation en quantités importantes d'autres hydrogénosilanes, produits nobles, et en particulier de méthylchlorosilane, par hydrogénolyse et cela au détriment du méthyltrichlorosilane, produit peu noble.

On peut donc envisager, par cette méthode, une voie pratique d'accès à  $\text{MeSiHCl}_2$  et  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$ .

## Bibliographie

- (a) A.R. Gilbert et G.D. Cooper, Brevet américain no. 2.842.580, 1955; (b) G.D. Cooper et A.R. Gilbert, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 5042. (c) R. Calas, N. Duffaut et M. Puthet, Brevet français no. 1 507 272, 1968
- (a) B.A. Bluestein, Brevet américain no. 2 709 176, 1966; (b) Société Rhône-Poulenc, Brevet français no. 1 447 304, 1965. G. Déleris, J. Dunogués et R. Calas, J. Organometal. Chem., 71 (1974) 371.
- M. Ishikawa et M. Kumada, Chem. Commun., (1971) 507.

- 4 M.G.R.T. de Cooker, J.H.N. de Bruyn et P.J. van den Berg, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) 371.
- 5 W.H. Atwell, R.M. Salinger et R.P. Seibert, *Brevet Belge* no. 76 4883, 1971.
- 6 (a) E. Frainnet, R. Calas, J. Dunoguès et W. Bolchert, *Brevet français* no. 1 391 833, 1964; *Addition* no. 87 502, 1966; (b) E. Frainnet, R. Calas et Y. Colleuille, *Brevet français* 1 404 588, 1964.
- 7 R. Calas, J. Dunoguès, G. Délérès, M. Lefort et C. Simonnet, *Brevet Français* no. 76/07042, 1976.
- 8 J. Dunoguès, M. Lefort et G. Marin, *Brevet français* no. 1 444 735, 1965.
- 9 G. Schmid et H.J. Balk, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2240.
- 10 J. Chatt, C. Eaborn et P.N. Kapoor, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1343.
- 11 Y. Kiso, K. Tamao et M. Kumada, *Chem. Commun.*, (1972) 105.
- 12 A.D. Petrov, V.F. Mironov, V.A. Ponomarenko et E.A. Chernyshev, *Synthesis of Organosilicon Monomers*, Heywood, Londres, 1964, voir les réf. citées pp. 367 et 368.