



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

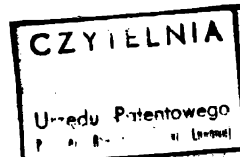
Zgłoszono: 31.12.80 (P. 228 926)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.11.81

Opis patentowy opublikowano: 05.07.1984

Int. Cl.³ C07F 7/18



Twórcy wynalazku: Zygmunt W. Kornetka, Jan Bartz

Uprawniony z patentu: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań
(Polska)

Sposób wytwarzania N-pochodnych 3-aminopropyloalkoksylanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania N-pochodnych 3-aminopropyloalkoksylanów o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową, n oznacza liczbę całkowitą przyjmującą wartości 0 lub 1, R¹ oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkenylową, R² oznacza grupę alkilową lub alkenylową, przy czym R¹ i R² są takie same lub różne lub oznaczają wspólnie grupę o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza atom tlenu, siarki lub grupę =N—H lub jej pochodną organiczną, lub oznaczają wspólnie grupę o ogólnym wzorze 3, w którym m jest liczbą całkowitą przyjmującą wartości od 2 do 6, w reakcji substytucji 3-chloropropyloalkoksylanu o ogólnym wzorze 4, w którym R i n mają wyżej podane znaczenie, aminą o ogólnym wzorze 5, w którym R¹ i R² mają wyżej podane znaczenie.

N-pochodne 3-aminopropyloalkoksylany można otrzymywać w reakcjach addycji alkoksymonowodorosilanów do mono lub bis N-podstawionej alliloaminy w obecności kwasu sześciochloroplatinowego. Tym sposobem E.J. Łukiewicz, A.E. Piestunowicz, M.G. Woronkow, T.M. Kupcz, Chim. Gietierocikl. Sojed., 1972, 485, otrzymali 3-N-piperydynopropylotrójtoksylan z wydajnością 67%, R.A. Sułtanow, F.A. Gasanowa, S.I. Sadych-Zade, Z. Obszcz. Chim., 37, 739 (1967) reakcje hydrosililowania stosowali dla syntezy krzemoorganicznych epoksyaminopropionitryli. Trójtoksylan tworzy wtedy po 13 godzinach ogrzewania w temperaturze 130—160°C

2

trójtoksy-3-[N-/2-cyjanoetylo/-N-/2,3-epoksypropylo/amino]propylosilan z wydajnością 39%.

Z pracy Z.W. Bielakowej, Z.W. Bielikowej, W.N. Boczkariewa, N.S. Gamowej i S.A. Gołubowa, Z. Obszcz. Chim., 44, 1484 (1974) znane jest przyłączanie trójtoksylanu do N-fenylalliloaminy (wydajność adduktu 71,8%), N,N-dwumetyloaminy (wydajność 56,0%), N,N-dwubutyloaminy (wydajność 60,2%), dwualliloaminy — wydajność monoadduktu 38,4%, dwuhydrosililowanego adduktu składającego się z trzech izomerów 12,7% i trójalliloaminy.

Hydrosililowanie N,N-dwumetyloalliloaminy i N,N-dwubutyloaminy zachodzi z wytworzeniem tylko γ izomeru. Inne N-pochodne alliloaminy tworzą często mieszaninę α i β adduktów to znaczy, że powstaje mieszanina β i γ izomerów. Na przykład w produktach przyłączenia trójtoksylanu do N-fenylalliloaminy i trójalliloaminy są obecne oba izomery. Ponadto hydrosililowaniu alliloamin towarzyszy szereg reakcji ubocznych.

Znana jest jednak możliwość otrzymywania N-pochodnych 3-aminopropyloalkoksylanów w reakcjach substytucji 3-chloropropyloalkoksylanów odpowiednią aminą. Z pracy E. Łukiewicza, A.E. Piestunowicza, M.G. Woronkowa, Chim. Gietierocikl. Sojed. 1968, 949 znane jest otrzymywanie N-morfolino, N-tiomorfolino i N-/N-metylopiperazyno/propylometyldwuetoksylanów z wydajnością 42,40 i 32% przez ogrzewanie w czasie 15—20 godzin 3-chloropropylometyldwuetoksylanu z odpowied-

nią aminą w środowisku toluenu w obecności trójetyloaminy.

Ci sami autorzy podają w Chim. Gietierocikl. Sojed., 1969, 647, że 3-N-piperydynopropylometylo-
etoksylan otrzymywali przez ogrzewanie metylo-
-3-chloropropylodwu-
etoksylanu i piperydiny w
środowisku toluenu z wydajnością 25%. G.L. Speier,
C.A. Roth i G.W. Ryan J. Org. Chem., 36, 3120 (1971)
opisali wytwarzanie N,N-dwumetylo-3-aminopropylotrójmetoksylanu z wydajnością 79% przez ogrzewanie komponentów w obecności Skellysolve-F w czasie 22 godzin w 100°C w autoklawie, N-allilo-3-aminopropylotrójmetoksylanu z wydajnością 59% w wyniku ogrzewania w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 60 godzin, N-butylo-3-aminopropylotrójmetoksylanu z wydajnością 50% i N-3-trójmetoksylilopropylomorfolinę z wydajnością 79% po 75 minutach ogrzewania w temperaturze 125–130°C. Pozostały w reakcji chlorowodorek aminy autorzy usuwali przez krystalizację i filtrowanie.

Jedynie w przypadku otrzymywania N-allilo-3-aminopropylotrójmetoksylanu dla usunięcia chlorowodoru alliloaminy zastosowali metanolan sodu, który dodali do mieszaniny poreakcyjnej i filtrowali.

Nieoczekiwanie okazało się, że podstawienie 3-chloropropylotrialkoksylanów aminami w większości przypadków zachodzi z większą wydajnością i w krótszym czasie, gdy według wynalazku w mieszaninie reakcyjnej jest obecny alkohol o ogólnym wzorze 6, w którym R oznacza grupę alkilową, w ilości od 3 do 5% objętościowych w stosunku do użytego 3-chloropropylotrialkoksylanu o ogólnym wzorze 4, w którym R i n mają podane na wstępie znaczenie. Powstały w reakcji chlorowodorek aminy o ogólnym wzorze 5, w którym R¹ i R² mają podane na wstępie znaczenie oraz chlorowodorek produktu o ogólnym wzorze 1, w którym R, R¹, R² i n mają wyżej podane znaczenie, rozkłada się według wynalazku przez ogrzewanie mieszaniny poreakcyjnej z roztworem alkoholu sodowego w alkoholu o ogólnym wzorze 6, w którym R ma wyżej podane znaczenie, w czasie co najmniej 1 godziny w temperaturze wrzenia komponentów, po czym znanymi sposobami wyodrębnia się produkt.

Sposób według wynalazku jest szczególnie dogodny przy podstawianiu aminami 3-chloropropylotrialkoksylanów, otrzymywanych z 3-chloropropylotrójchlorosilanu lub 3-chloropropylometylochlorosilanu przez solwolizę alkoholem, ponieważ nie są one wolne od obecności 3-chloropropylotrialkoksylchlorosilanów. Obecność w sposobie według wynalazku małych ilości alkoholu o ogólnym wzorze 6, w którym R oznacza grupę alkilową, zapewnia alkoholizę powstałego kompleksu 3-chloropropylotrialkoksylchlorosilanu z aminą i tym samym prowadzi do udziału w reakcji 3-chloropropylotrialkoksylanu wolnego od wiązania krzem—chlór.

Kolejną zaletą wynalazku jest wykluczenie możliwości pozbywania się części produktu w postaci jego chlorowodoru, dzięki zastosowaniu w procesie alkoholu sodowego.

Produkty otrzymywane sposobem według wynalazku znajdują zastosowanie jako promotory adhezji,

półprodukty do preparowania nośników katalitycznych i do nadawania odpowiednich właściwości materiałom nieorganicznym oraz włóknom naturalnym.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. W kolbie umieszczono 127 ml (0,75 mola) dwu/n-butylo/-aminy. Do wrzącej aminy wklepiono mieszaninę składającą się z 49,7 g 3-chloropropylotrójmetoksylanu i 2,5 metanolu. Mieszaninę utrzymywano 20 godzin w temperaturze wrzenia (130–140°C). Następnie dodano 0,26 mola metanolu sodu rozpuszczonego w 80 ml roztworu metanolowego (5,98 Na) i całość utrzymywano jeszcze 2 godziny w temperaturze wrzenia (76°C). Kolejno pod zmniejszonym ciśnieniem usunięto metanol i usunięto osad chlorku sodowego przez wirowanie przemywając go pentanem. Otrzymano 51,2 g N,N-dwu-/n-butylo/-3-aminopropylotrójmetoksylanu o temperaturze wrzenia 165°C (3733 Pa, n_D²⁵ 1.4288. Wydajność 70%.



d a b c e f g h

¹H NMR (CDCl₃, δppm)

a, b, f, g, h 0,45 — 1.83 m, 18 H

c e 2.27 — 2.50 m, 6 H

d 3.54 s, 9 H

MS(15eV) 292.2 (M+1, 1.8%), 291.2 (M, 11.1%), 248 (M—C₃H₇, 28.5%), 142.2 (P, 48.6%).

Przykład II. W kolbie umieszczono 75 ml (1 mol) alliloaminy. Do wrzącej alliloaminy wklepiono mieszaninę składającą się z 49,7 g (0,25 mola) 3-chloropropylotrójmetoksylanu i 2,5 ml metanolu. Mieszaninę utrzymywano 10 godzin w temperaturze wrzenia (65–71°C). Następnie dodano 0,26 mola metanolu sodu (5,98 g Na) rozpuszczonego w 80 ml roztworu metanolowego. Całość utrzymywano godzinę w temperaturze wrzenia.

Następnie dodano 50 ml toluenu i oddestylowano aminę oraz metanol. Osad chlorku sodowego usunięto przez wirowanie przemywając go toluenem. Po destylacji otrzymano 38,4 g N-allilo-3-aminopropylotrójmetoksylanu o temperaturze wrzenia 125°C/31,92·10² Pa. Wydajność 70%.



d a b c h e f g

¹H NMR (CDCl₃, δppm)

a 0.50–0.88 m, 2H

b 1.35–1.86 m, 2H

c 2.61 t, J_{cb} 6.7 Hz, 2H

d 3.54 s, 9H

e 3.21 d_t·2H

f 5.62–6.16 m, 1H

g 4.92–5.32 m, 2H

h 1.14 s, 1H

MS(15eV) 220.0 (M+1, 0.6%), 219.2 (M, 3·2%), 70.1 (P, 25.9%).

Otrzymany produkt jest związkiem znanym.

5

Przykład III. W kolbie umieszczono 92 ml (0,75 mola) dwualliloaminy. Do wrzącej dwualliloaminy wkroplono 49,7 g (0,25 mola) 3-chloropropylotrójmetoksylsilanu z dodatkiem 2,5 ml metanolu. Mieszaninę utrzymywano 10 godzin w temperaturze wrzenia (210°C). Następnie dodano 0,26 mola metanolu sodu (5,98 g Na) rozpuszczonego w 80 ml roztworu metanolowego i utrzymywano w temperaturze wrzenia 2 godziny. Po ostudzeniu usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem metanol i dwualliloaminę.

Następnie dodano 50 ml pentanu i usunięto osad chlorku sodowego przez wirowanie przemywając go pentanem. Po destylacji otrzymano 56,7 g N,N-dwuallilo-3-aminopropylotrójmetoksylsilanu o temperaturze wrzenia 146–147°C/31,92·10² Pa, n_D²⁵ 1,4401. Wydajność 87%.



d a b c e f g

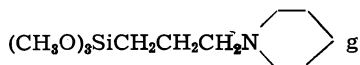
¹H NMR (CDCl₃, δppm)

- a 0,45–0,81 m, 2H
- b 1,30–1,81 m, 2H
- c 2,44 t, J_{cb} 6,7 Hz, 2H
- d 3,55 s, 9H
- e 3,08 d, 4H
- f 5,57–6,12 m, 2H
- g 5,01–5,27 m, 4H

MS (15eV) 260,0 (M+1, 0,5%), 259,0 (M, 2,0%), 218,0 (M–C₃H₅, 18,0%), 109,9 (P, 66,9%).

Otrzymany produkt jest związkiem znanym.

Przykład IV. W kolbie umieszczono 74 ml (0,75 mola) piperydyny. Do wrzącej piperydyny wkroplono mieszaninę składającą się z 49,7 g (0,25 mola) 3-chloropropylotrójmetoksylsilanu i 2,5 ml metanolu. Całość utrzymywano 10 godzin w temperaturze wrzenia (102–106°C). Następnie dodano 0,26 mola metanolu sodu (5,98 Na) rozpuszczonego w 80 ml roztworu metanolowego. Zawartość kolby utrzymywano jeszcze 1 godzinę w temperaturze wrzenia. Metanol usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem. Dodano 50 ml pentanu i usunięto osad chlorku sodowego przez wirowanie, przemywając go pentanem. Otrzymano 39,7 g N-[3-/trójmetoksylilo-/propyl]-piperydyny o temperaturze wrzenia 158°C/46,55·10² Pa, n_D²⁵ 1,4422. Wydajność 64%.



d a b c e f

¹H NMR (CDCl₃, δppm)

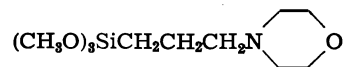
- a 0,45–0,78 m, 2H
- b 1,32–1,82 m, 2H
- c,e 2,15–2,42 m, 6H
- d 3,53 s, 9H
- f,g 1,50–1,82 m, 6H

MS (15eV) 248,0 (M+1, 0,6%), 246,9 (M, 5,3%), 98 (P, 85,9%).

Przykład V. W kolbie umieszczono 69 ml (0,75 mola) morfoliny. Do wrzącej morfoliny wkrop-

6

lono mieszaninę składającą się z 49,7 g 3-chloropropylotrójmetoksylsilanu i 2,5 ml metanolu. Całość utrzymywano 10 godzin w temperaturze wrzenia (109°C). Kolejno dodano 0,26 mola metanolu sodu (5,98 g Na) rozpuszczonego w 80 ml roztworu metanolowego i utrzymywano przez godzinę w temperaturze wrzenia. Następnie usunięto metanol pod zmniejszonym ciśnieniem. Dodano 50 ml pentanu, osad chlorku sodowego usunięto przez wirowanie przemywając go pentanem. Otrzymano 42,4 g N-[3-/trójmetoksylilo-/propyl]morfoliny o temperaturze wrzenia 155–156°C/31,92·10² Pa. Wydajność 68%.



d a b c e f

¹H NMR (CDCl₃, δppm)

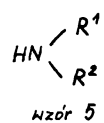
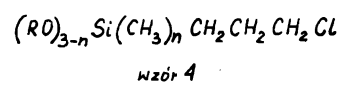
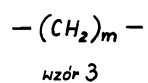
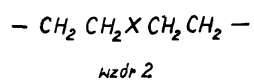
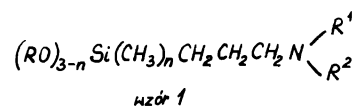
- a 0,52–0,75 m, 2H
- b 1,33–1,83 m, 2H
- c 2,31 t, J_{cb} 7,0 Hz, 2H
- d 3,53 s, 9H
- e 2,31–2,47 m, 4H
- f 3,58–3,75 m, 4H

MS (15eV) 249,9 (M+1, 1,0%), 249,1 (M, 6,7%), 100,0 (P, 63,5%).

Otrzymany produkt jest związkiem znanym.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania N-pochodnych 3-aminopropylotrójmetoksylsilanów o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową, n oznacza liczbę całkowitą przyjmującą wartości 0 lub 1, R¹ oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkenylową, R² oznacza grupę alkilową lub alkenylową, przy czym R¹ i R² są takie same lub różne lub oznaczają wspólnie grupę o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza atom tlenu, siarki lub grupę =N–H lub jej pochodną organiczną, lub oznaczają wspólnie grupę o ogólnym wzorze 3, w którym m jest liczbą całkowitą przyjmującą wartości od 2 do 6, w reakcji substytucji 3-chloropropylotrójmetoksylsilanu o ogólnym wzorze 4, w którym R i n mają wyżej podane znaczenie, aminą o ogólnym wzorze 5, w którym R¹ i R² mają wyżej podane znaczenie, **znamienny tym, że** reakcję 3-chloropropylotrójmetoksylsilanu o ogólnym wzorze 4, w którym R i n mają wyżej podane znaczenie z aminą o ogólnym wzorze 5, w którym R¹ i R² mają wyżej podane znaczenie, prowadzi się w obecności alkoholu o ogólnym wzorze 6, w którym R ma wyżej podane znaczenie, w ilości od 3 do 5% objętościowych w stosunku do użytego 3-chloropropylotrójmetoksylsilanu, przy czym powstały w reakcji chlorowoderek aminy o ogólnym wzorze 5, w którym R¹ i R² mają wyżej podane znaczenie oraz chlorowoderek produktu o ogólnym wzorze 1, w którym R, R¹, R² i n mają wyżej podane znaczenie, rozkłada się przez ogrzewanie mieszaniny poreakcyjnej z roztworem alkoholu sodowego w alkoholu o ogólnym wzorze 6, w którym R ma wyżej podane znaczenie, w czasie co najmniej 1 godziny, w temperaturze wrzenia komponentów, po czym znanymi sposobami wyodrębnia się produkt.



RDH

wzór 6