



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210735

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 F 7/12

(22) Přihlášeno 17 07 80
(21) (PV 5087-80)

(40) Zveřejněno 29 05 81

(45) Vydáno 15 08 83

(75)

Autor vynálezu

VAISAROVÁ VĚRA RNDr. CSc., HETPLEJŠ JIŘÍ ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby (chlormethylfenyl)alkylalkoxysilanů

Vynález se týká způsobu výroby (chlormethylfenyl)alkylalkoxysilanů substituovaných chlormethylskupinami na benzenovém jádře.

Výše uvedený typ organokřemičitých sloučenin lze získat esterifikací příslušných chlormethylsubstituovaných fenylalkylchlorsilanů alkoholy za současného odvádění plynného chlorovodíku nebo v přítomnosti akceptorů chlorovodíku, např. pyridinu. Nevýhodou však je nízká tepelná stálost získaných sloučenin.

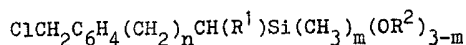
Podle vynálezu se (chlormethylfenyl)-alkylalkoxysilany obecného vzorce $\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{R}^1)\text{Si}(\text{CH}_3)_m(\text{OR}^2)_{3-m}$, kde značí R^1 vodík nebo methylskupinu, R^2 methylskupinu nebo ethylskupinu, n se rovná 0, 1 nebo 2 a m se rovná 0 nebo 1, vyrábějí esterifikací příslušných chlorsilanů alkoholy za současného odvádění vznikajícího chlorovodíku nebo v přítomnosti akceptorů chlorovodíku tak, že se jako výchozí suroviny pro esterifikaci použije reakční směsi vznikající při přípravě (chlormethylfenyl)-alkylchlorsilanů hydrosilylací chlormethylstyrenů a jeho derivátů nebo chlormethylací fenylalkylchlorsilanů a jeho derivátů.

Získané organokřemičité estery slouží jako výchozí sloučeniny k další výrobě chromatografických fází s vlastnostmi iontoměníčů.

Vynález se týká způsobu výroby fenylalkylalkoxysilanů substituovaných chlormethylskupinami na benzenovém jádře.

Je známo, že výše uvedený typ organokřemičitých sloučenin lze získat esterifikací příslušných chlormethylsubstituovaných fenylalkylchlorsilanů alkoholy za současného odvodu vznikajícího plynného chlorovodíku nebo v přítomnosti dusíkatých látek, nejčastěji pyridinu a terciárních aminů, jako akceptorů chlorovodíku. Tento postup umožňuje získat příslušné alkoxysilany obecně ve vysokém výtěžku 80 až 90 %. Jeho nevýhodou je však skutečnost, že výchozími látkami pro esterifikaci jsou příslušné čisté chlormethylfenylalkylchlorsilany izolované z reakční směsi destilací, která i při použití nízkého tlaku vede vzhledem k nízké tepelné stálosti těchto sloučenin k jejich přeměně vedlejšími reakcemi a tak ke snížení jejich celkového výtěžku (US patent 3 413 329).

Tuto nevýhodu lze odstranit způsobem podle vynálezu, který spočívá v tom, že se jako výchozí suroviny při esterifikaci použije směsi chlormethylfenylalkylchlorsilanů vznikající při jejich přípravě hydrosilylací chlormethylstyrenu a jeho derivátů (US patent 3 925 434) nebo výhodně směsi chlormethylovaných organokřemičitých sloučenin tvořených chlormethylací fenylalkylchlorsilanů (US patent 3 413 329). Bylo zjištěno, že tento postup lze podle vynálezu použít při přípravě alkoxysilanů obecného vzorce



kde značí

R^1 vodík nebo methylskupinu,

R^2 methylskupinu nebo ethylskupinu,

n je rovné 0, 1 nebo 2 a

m se rovná 0 nebo 1,

přičemž lze esterifikaci provést běžným způsobem.

Získané organokřemičité estery slouží jako výchozí sloučeniny pro výrobu dalších organofunkčních derivátů, z nichž se např. (aminomethyl)fenylalkylalkoxysilany využívají při přípravě chromatografických fází s vlastnostmi iontoměníčů.

Dále uvedené příklady dokreslují způsob podle vynálezu, aniž jej omezují nebo vymezují. Všechny navážky jednotlivých sloučenin uvedené v příkladech jsou v dílech hmotnostních.

P ř í k l a d 1

Pro přípravu 2-(chlormethylfenyl)ethyltrimethoxysilanu byla použita reakční směs po chlormethylaci 2-fenylethyltrichlorsilanu chlormethylmethyletherem, která byla získána následujícím způsobem: do reakční nádoby, opatřené míchadlem a zpětným chladičem, bylo vneseno 96 dílů (2-fenylethyl)trichlorsilanu, 89 dílů chlormethylmethyletheru a 105 dílů thionylchloridu a za míchání byla směs zahřívána k varu po dobu 45 minut. Poté byly přidány 4 díly elementární síry a 4 díly bezvodého chloridu zinečnatého ve 42 dílech chlormethylmethyletheru a reakční směs udržována za stálého míchání ve varu po dobu 5 hodin. Chromatografickou analýzou reakční směsi bylo zjištěno, že výchozí chlorsilan zreagoval z 92 % za vzniku 2-(chlormethylfenyl)ethyltrichlorsilanu v 80% výtěžku. Po odstranění síry a chloridu zinečnatého filtrací a zahuštění reakční směsi odstraněním těžkých podílů destilací za sníženého tlaku při teplotě lázně nepřevyšující 80 °C byla zbylá směs podrobena esterifikaci: po přidání 50 dílů hexanu bylo do směsi za stálého uvádění proudu dusíku pod hladinu směsi přikapáno během 50 minut 46 dílů absolutního methanolu, reakční směs ponechána zchladnout na teplotu místnosti a při této teplotě udržována dalších 30 minut. Zbylý uvolněný chlorovodík a nezreagované podíly obsahující vazbu křemík-chlor byly odstraněny přidávkou 96 dílů triethylaminu v 96 dílech hexanu.

Z neutrální směsi byl poté odfiltrován hydrochlorid aminu a promyt dvakrát 50 díly hexanu. Po odstranění rozpouštědla z filtrátu za sníženého tlaku byl vakuovou destilací získán 2-(chlormethylfenyl)ethyltrimethoxysilan v 63% výtěžku vzhledem k výchozímu 2-fenylethyl-

trichlorsilanu. T. v. 105 až 108 °C/0,7 Pa. Analýza pro $C_{12}H_{19}Cl_3O_3Si_1$ (274,8): vypočteno 52,44 % C, 6,97 % H, 12,90 % Cl; nalezeno 52,04 % C, 6,92 % H, 13,37 % Cl.

Příklady 2 až 5

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo 2-fenylethyltrichlorsilanu byly k přípravě výchozí reakční směsi pro esterifikaci použity další deriváty, jejichž přehled spolu se získanými produkty a výtěžky je uveden v tabulce.

Příklad	Výchozí sloučenina	Produkt (výtěžek, %) ^a
2	$C_6H_5CH_2SiCl_3$	$ClCH_2C_6H_4CH_2Si(OCH_3)_3$ (68)
3	$C_6H_5(CH_3)SiCl_3$	$ClCH_2C_6H_4CH(CH_3)Si(OC_2H_5)_3$ (71)
4	$C_6H_5(CH_2)_3SiCl_3$	$ClCH_2C_6H_4(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (62)
5	$C_6H_5(CH_2)_2Si(CH_3)Cl_2$	$ClCH_2C_6H_4(CH_2)_2SiCH_3(OCH_3)_2$ (65)

^a Vztaženo na výchozí sloučeninu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby(chlormethylfenyl)alkylalkoxysilanů obecného vzorce $ClCH_2C_6H_4(CH_2)_nCH-(R^1)Si(CH_3)_m(OR^2)_{3-m}$, kde značí R^1 vodík nebo methylskupinu, R^2 methylskupinu nebo ethylskupinu, n je rovné 0, 1 nebo 2 a m se rovná 0 nebo 1, esterifikací příslušných chlorsilanů alkoholů za současného odvádění vznikajícího chlorovodíku nebo v přítomnosti akceptorů chlorovodíku, vyznačený tím, že se jako výchozí suroviny pro esterifikaci použijí reakční směsi vznikající při přípravě chlormethylfenylalkylchlorsilanů hydrosilylací chlormethylstyrenu a jeho derivátů nebo chlormethylací fenylalkylchlorsilanu a jeho derivátů.