CH 639 392 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 F 7/18

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

# (12) PATENTSCHRIFT A5

(11) **639 392**

(21) Gesuchsnummer: 3789/79

(22) Anmeldungsdatum: 23.04.1979

(30) Priorität(en): 26.04.1978 US 900197

(24) Patent erteilt: 15.11.1983

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.11.1983

(73) Inhaber:
M & T Chemicals Inc., Stamford/CT (US)

(72) Erfinder:
Abe Berger, Summit/NJ (US)
Irwin Bruce Silverstein, Piscataway/NJ (US)

(74) Vertreter:
Patentanwaltsbureau Isler & Schmid, Zürich

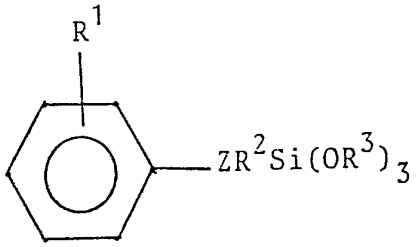
## (54) Phenoxyalkyl-, Thio-phenoxyalkyl- und Pyridyloxyalkyl-trialkoxy-silane und Verfahren zu ihrer Herstellung.

(57) Es werden neue Phenoxyalkyl-, Thio-phenoxyalkyl- und Pyrdyloxyalkyl-trialkoxy-silane beschrieben, die durch Umsetzung praktisch äquimolarer Mengen eines Alkaliphenoxydes, Alkalithiophenoxydes oder Alkalipyridyloxydes mit einem Halogenalkylsilan unter wasserfreien Bedingungen und Verwendung eines dipolaren aprotischen Lösungsmittels in Kombination mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff hergestellt werden.

Die neuen Silane eignen sich als Kupplungsmittel für glasfaserverstärkte Verbundstoffe, als Schichten für Glasfasern und -gewebe sowie als Flockungsmittel zur Wasserreinigung.

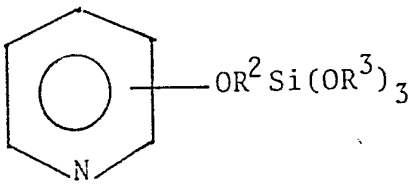
## PATENTANSPRÜCHE

1. Phenoxyalkyl-, Thio-phenoxyalkyl- und Pyridyloxy-alkyl-trialkoxy-silane der allgemeinen Formeln Ia oder Ib:



[Ia]

oder



[Ib]

in welchen $R^1$ für $-NH_2$, $-NR^4H$, $-NR^4_2$, -CHO, -CN, $-COR^4$, Cl, Br, J, $-SO_2R^4$, $-SOR^4$, $-NO_2$, $-SR^4$ oder $-OR^4$ steht, $R^2$ Methylen oder Alkylen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, die Substituenten $R^3$ und $R^4$ unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkaryl oder Aralkyl bedeuten, wobei die Alkylgruppe dieser Substituenten $R^3$ oder $R^4$ jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, und Z für Sauerstoff oder Schwefel steht.

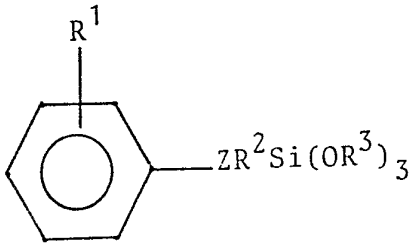
2. Silan nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $R^1$ für $-NH_2$, $-NR^4_2$ oder -CHO steht.

3. Silan nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $R^2$ für n-Propylen steht.

4. Silan nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $R^3$ Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.

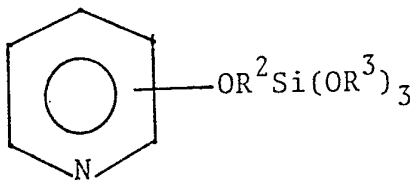
5. Silan nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass $R^3$ Methyl ist.

6. Verfahren zur Herstellung von Phenoxyalkyl-, Thiophenoxyalkyl- und Pyridyloxyalkylsilanen der allgemeinen Formeln Ia oder Ib:



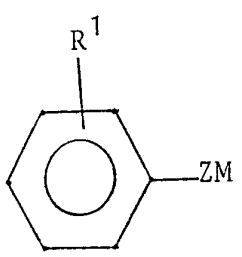
[Ib]

oder



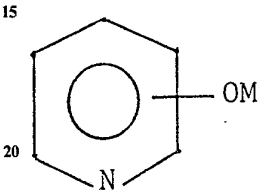
[Ib]

in welchen $R^1$ für $-NH_2$, $-NR^4H$, $-NR^4_2$, -CHO, -CH, $-COR^4$, Cl, Br, J, $-SO_2R^4$, $-SOR^4$, $-NO_2$, $-SR^4$ oder $-OR^4$ steht, $R^2$ Methylen oder Alkylen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, die Substituenten $R^3$ und $R^4$ unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkaryl oder Aralkyl bedeuten, wobei die Alkylgruppe dieser Substituenten $R^3$ oder $R^4$ jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, und Z für Sauerstoff oder Schwefel steht, dadurch gekennzeichnet, dass man im wesentlichen äquimolare Mengen einer Alkaliverbindung der allgemeinen Formeln IIa oder IIb:



[IIa]

oder



[IIb]

in welchen M für ein Alkalimetall steht, mit einem Halogenalkylsilan der allgemeinen Formel

$$XR^2Si(OR^3)_3 \qquad (III)$$

in welcher X Chlor, Brom oder Jod bedeutet, miteinander umsetzt, indem man die Alkaliverbindung und das Silan unter praktisch wasserfreien Bedingungen bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 200°C in einem flüssigen Reaktionsmedium aus im wesentlichen einem zwischen 40 und 200°C siedenden flüssigen Kohlenwasserstoff und einer dipolaren aprotischen Flüssigkeit zur Reaktion bringt und hierbei das erhaltene Reaktionsmedium über eine zur praktisch vollständigen Umwandlung der Alkaliverbindung und des Silans in das gewünschte Phenoxyalkyl-, Thiophenoxyalkyl- oder Pyridyloxyalkylsilan ausreichende Zeitdauer auf einer Temperatur von 40 bis 200°C hält, das Reaktionsmedium zur Isolierung des gewünschten Silans filtriert und das Lösungsmittel aus der flüssigen Phase verdampft.

7. Verfahren nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen verwendet, bei denen $R^1$ für $-NH_2$, $-NR^4H$ oder -CHO steht.

8. Verfahren nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen verwendet, bei denen $R^2$ für p-Propylen steht.

9. Verfahren nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen verwendet, bei denen $R^3$ Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.

10. Verfahren nach Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel III verwendet, bei denen $R^3$ Methyl ist.

11. Verfahren nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel III verwendet, bei denen X Chlor bedeutet.

12. Verfahren nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel IIa und IIb verwendet, bei denen M für Natrium steht.

13. Verfahren nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als dipolares aprotisches Lösungsmittel Dimethylsufoxid, N,N-Dimethylformamid, Tetramethylharnstoff und/oder Hexamethylphosphoramid verwendet.

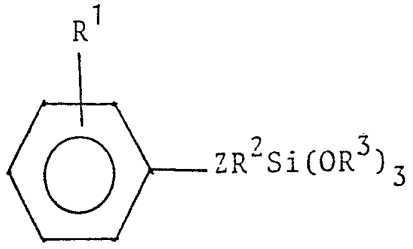
14. Verfahren nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung zwischen der Alkaliverbindung und dem Silan unter inerter Atmosphäre durchführt.

15. Verfahren nach Patentanspruch 6, dadurch gekenn-

zeichnet, dass man Verbindungen verwendet, bei denen $R^2$ Propylen bedeutet.

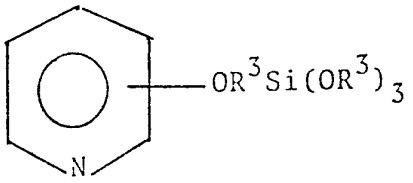
---

Gegenstand der Erfindung sind neue Phenoxyalkyl-, Thiophenoxyalkyl- oder Pyridyloxyalkylsilane der allgemeinen Formeln Ia oder Ib:



[Ia]

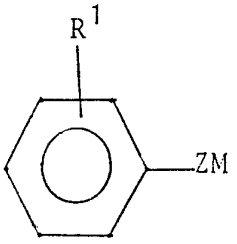
oder



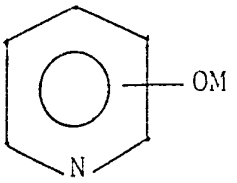
[Ib]

in welchen $R^1$ für $-NH_2$, $-NR^4H$, $-NR^4_2$, -CHO, -CN, $-COR^4$, Cl, Br, J, $-SO_2R^4$, $-SOR^4$, $-NO_2$, $-SR^4$ oder $-OR^4$ steht, $R^2$ Methylen oder Alkylen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, die Substituenten $R^3$ und $R^4$ unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkaryl oder Aralkyl bedeuten, wobei die Alkylgruppe dieser Substituenten $R^3$ oder $R^4$ jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, und Z für Sauerstoff oder Schwefel steht.

Weiter bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung der oben genannten neuen Phenoxyalkyl-, Thiophenoxyalkyl- oder Pyridyloxyalkylsilane, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man im wesentlichen äquimolare Mengen einer Alkaliverbindung der allgemeinen Formeln IIa oder IIb:



[IIa] oder



[IIb]

in welchen M für ein Alkalimetall steht, mit einem Halogenalkylsilan der allgemeinen Formel

$$XR^2Si(OR^3)_3 \qquad (III)$$

in welcher X Chlor, Brom oder Jod bedeutet, miteinander umsetzt, indem an die Alkaliverbindung und das Silan unter praktisch wasserfreien Bedingungen bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 200°C in einem flüssigen Reaktionsmedium aus im wesentlichen einem zwischen 40 und 200°C siedenden flüssigen Kohlenwasserstoff und einer dipolaren aprotischen Flüssigkeit zur Reaktion bringt und hierbei das erhaltene Reaktionsmedium über eine zur praktisch vollständigen Umwandlung der Alkaliverbindung und des Silans in das gewünschte Phenoxyalkyl-, Thiophenoxyalkyl- oder Pyridyloxyalkylsilan ausreichende Zeitdauer auf einer Temperatur von 40 bis 200°C hält, das Reaktionsmedium zur Isolierung des gewünschten Silans filtriert und das Lösungsmittel aus der flüssigen Phase verdampft.

Bei den erfindungsgemässen Verbindungen handelt es sich um funktionell substituierte Phenoxyalkyl-, Thiophenoxyalkyl- oder Pyridyloxyalkylsilane der oben angegebenen allgemeinen Formeln. Der an der Phenylgruppe vorhandene Substituent $R^1$ ist oben definiert. Aminogruppen werden hierfür bevorzugt, da sich die Klasse dieser Verbindung besonders vielfältig einsetzen lässt. Der Substituent $R^1$ kann in ortho-, meta- oder para-Stellung zum Sauerstoffatom vorhanden sein. Die Phenoxy-, Thiophenoxy- oder Pyridyloxygruppe ist mit dem Siliciumatom über eine Alkylengruppe verbunden, bei der es sich um Methylen oder eine höhere Alkylengruppe mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen handeln kann, die entweder linear oder verzweigt ist. Verbindungen, bei denen $R^2$ für Äthylen steht, sind jedoch in Gegenwart von sogar nur Spurenmengen wässeriger Säuren oder Basen bereits so instabil, dass sie für alle praktischen Anwendungszwecke wertlos sind. Ausser an die oben erwähnte Alkylengruppe ist das Siliciumatom auch noch an drei Gruppen der allgemeinen Formel $-OR^3$ gebunden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen lassen sich einfach herstellen, indem man ein Alkalisalz, vorzugsweise das Natriumsalz, des gewünschten Phenols, Thiophenols oder Hydroxypyridins mit einem Halogenalkylsilan der allgemeinen Formel $XR^2Si(OR^3)_3$ umsetzt. Diese Umsetzung verläuft hochexotherm und wird vorzugsweise unter inerter Atmosphäre sowie in Abwesenheit von sogar nur Spurenmengen Wasser durchgeführt, da Wasser bekanntlich leicht mit Trialkoxy-und Triaryloxysilanen unter Bildung polymerer Produkte reagiert. Das Reaktionsmedium ist ein Gemisch aus wenigstens einem zwischen 40 und 200°C siedenden flüssigen Kohlenwasserstoff und einer dipolaren aprotischen Flüssigkeit, wie Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, Tetramethylharnstoff oder Hexamethylphosphoramid. Das Trialkoxyhalogenalkylsilan wird einem Reaktionsmedium, das das jeweilige Alkalisalz enthält, vorzugsweise allmählich zugesetzt. Nach Beendigung dieser Zugabe und Aufhören jeglicher exothermer Reaktion sollte man das Reaktionsgemisch zweckmässigerweise mehrere Stunden auf 70 bis etwa 150°C erhitzen, so dass eine praktisch vollständige Umwandlung der Reaktanten zum jeweils gewünschten Phenoxyalkyl-, Thio-phenoxyalkyl- oder Pyridyloxyalkyltrialkoxysilan sichergestellt ist. Die erfindungsgemässen Verbindungen, von denen viele farblose hochsiedende viskose Öle sind, sind im Reaktionsmedium löslich und lassen sich daraus ohne weiteres durch Entfernen des oben erwähnten flüssigen Kohlenwasserstoffs und dipolaren Lösungsmittels isolieren. Einige dieser Verbindungen können bei längerzeitiger Einwirkung von Licht oder Luft auch dunkel werden.

Die zur Herstellung der erfindungsgemässen Verbindung als Ausgangsmaterialien benötigten Trialkoxyhalogensilane sind entweder im Handel erhältlich oder können durch Umsetzen des entsprechenden Halogenalkyltrihalogensilans der allgemeinen Formel $X^1R^2SiX^2_3$, worin $X^1$ und $X^2$ Chlor, Brom oder Jod bedeuten, mit einem Alkohol der allgemeinen

Formel $R^3OH$, der 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, hergestellt werden. Das hierzu benötigte Halogenoxytrihalogensilan lässt sich herstellen, indem man ein Halogenalken, wie Allylchlorid, mit einem Trihalogensilan der allgemeinen Formel $HSiX_3^2$ bei Umgebungstemperatur in Gegenwart eines Platinkatalysators umsetzt. Verfahren zur Herstellung der als Zwischenprodukte benötigten Silane sind allgemein bekannt. Auf eine detaillierte Erörterung der hierbei anzuwendenden Reaktionsbedingungen kann daher verzichtet werden.

Beispiele für Phenole und Thiophenole, die sich zur Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen verwenden lassen, sind Aminophenole und Aminothiophenole, deren Aminogruppe in ortho-, meta- oder para-Stellung zur Hydroxylgruppe angeordnet ist, die isomeren Hydroxybenzaldehyde und die isomeren Ester von Hydroxybenzoe- und Mercaptobenzoesäuren, deren Alkoholrest 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthält. Enthält der Alkohol eine Phenylgruppe, dann beträgt die Anzahl der Kohlenstoffatome bevorzugt 7 bis 18. Andere Substituenten, die an der Phenylgruppe vorhanden sein können, gehen aus der Beschreibung und den Ansprüchen hervor.

Die erfindungsgemässen funktionell substituierten Silane eignen sich als Kupplungsmittel für glasfaserverstärkte Verbundstoffe, Flockungsmittel zur Wasserreinigung und Schlichten für Glasfasern oder Gewebe. Durch Umsetzen der erfindungsgemässen Verbindungen mit flüssigen hydroxy- oder alkoxyendständigen Organopolysiloxanen, ggf. zusammen mit Füllstoffen, lassen sich elastomere Produkte bilden, die sich als Beschichtungsmaterialien, Dichtungsmittel und Formmassen eignen. Verbindungen, bei denen der Substituent $R^1$ für Amino oder Dialkylamino ($-NH_2$ oder $-NR_2^4$) steht, verleihen Wachsen und Polituren eine Waschmittelbeständigkeit.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert. Alle darin enthaltenen Teil- und Prozentangaben sind auf das Gewicht bezogen, sofern nichts anderes gesagt ist.

*Beispiel 1*

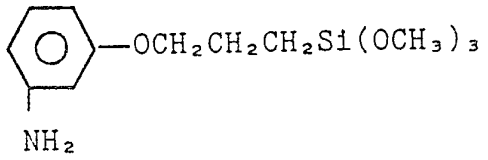
3-(p-Aminophenoxy)propyltrimethoxysilan

Ein Glasreaktor wird mit 60 g (0,55 Mol) p-Aminophenol, 43,28 g einer 50%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxid (0,54 Mol NaOH), 112 ml Dimethylsulfoxid und 120 ml Toluol beschickt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird dann 6 Std. unter Stickstoffatmosphäre zum Sieden erhitzt, um auf diese Weise das gesamte vorhandene Wasser durch azeotrope Destillation zu entfernen. Sodann lässt man das Reaktionsgemisch auf etwa 75°C abkühlen und versetzt es zu diesem Zeitpunkt unter Rühren tropfenweise mit 109 g (0,55 Mol) 3-Chlor-propyltrimethoxysilan. Während dieser Zugabe steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches spontan auf 85°C. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird durch Erhitzen und entsprechende Steuerung der Zugabegeschwindigkeit auf 75 bis 85°C gehalten. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 16 Std. auf 115°C erhitzt, worauf man es abkühlen lässt und zur Entfernung von eventuell vorhandenem festem Material filtriert. Anschliessend entfernt man die Lösungsmittel unter einem Druck von etwa 15 mm Hg bei einer Temperatur von etwa 60°C. Sodann wird der Druck auf 3 bis 4 mm Hg erniedrigt und das bei 170 bis 180°C siedende Material gewonnen. Diese Fraktion, die 70 g wiegt, wird anschliessend in einer Fraktionierkolonne destilliert, wobei man 50 g eines Destillats auffängt, das beim Druck von 3 mm Hg bei 175 bis 177°C siedet. Die so gewonnene farblose Flüssigkeit enthält 10,19% Silicium und 5,20% Stickstoff. Die berechneten Werte für 3-(p-Aminophenoxy)propyltrimethoxysilan sind 10,33% Silicium und 5,17% Stickstoff. Die IR- und NMR-Spektren des Produkts stimmen mit der vorgeschlagenen Struktur überein.

*Beispiel 2*

Herstellung von 3-(m-Aminophenoxy)propyltrimethoxysilan

Das in Beispiel 1 beschriebene allgemeine Verfahren wird wiederholt, indem man ein entsprechendes Reaktionsgefäss mit 300 g (2,75 Mol) m-Aminophenol, 560 ml Dimethylsulfoxid, 600 ml Toluol und 216 ml einer 50%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxid (2,70 Mol NaOH) beschickt. Das im Reaktionsgefäss vorhandene Wasser wird durch azeotrope Destillation unter Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 120°C entfernt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird dann auf 90°C erniedrigt und unter allmählicher Zugabe von 545 g (2,75 Mol) 3-Chlorpropyltrimethoxysilan etwa auf diesem Wert gehalten. Nach beendeter Zugabe, was 2 Std. dauert, erhitzt man das Reaktionsgemisch 16 Std. auf Siedetemperatur. Das erhaltene Produkt wird dann wie in Beispiel 1 beschrieben gewonnen und fraktioniert destilliert. Die bei 178 bis 180°C unter einem Druck von 3 mm Hg siedende Fraktion wird aufgefangen und ergibt 630 g (85% Ausbeute) Material. Die IR- und NMR-Spektren des gewonnenen Produkts bestätigen die vorgeschlagenen Struktur der Formel:

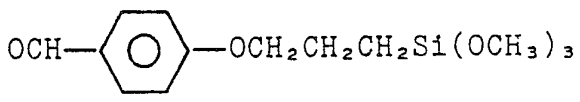


Ein Dampfphasenchromatogramm des erhaltenen Produkts ergibt eine Reinheit von über 98%.

*Beispiel 3*

Herstellung von 3-(p-Formylphenoxy)propyltrimethoxysilan

Das in Beispiel 1 beschriebene allgemeine Verfahren wird wiederholt, wobei man ein entsprechendes Reaktionsgefäss mit 62,2 g (0,55 Mol) p-Hydroxybenzaldehyd, 112 ml Dimethylsulfoxid, 120 ml Toluol und 43,2 g einer 50%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung, die 0,54 Mol NaOH enthält, beschickt. Durch azeotrope Destillation bei einer Temperatur von etwa 110 bis 115°C entfernt man das gesamte vorhandene Wasser. Das Reaktionsgemisch wird auf Siedetemperatur erhitzt, wobei man allmählich 109 g (0,55 Mol) 3-Chlorpropyltrimethoxysilan zugibt. Zur Isolierung des als Produkt erhaltenen 3-(p-Formylphenoxy)propyltrimethoxysilans isoliert man das Reaktionsgemisch, entfernt die Lösungsmittel von der erhaltenen flüssigen Phase unter verringertem Druck und unterzieht den angefallenen Feststoff einer fraktionierten Destillation. Die bei 208°C und einem Druck von 3 mm Hg siedende Fraktion wird aufgefangen (bezogen auf das Silan beträgt die Produktausbeute 85%). Die IR- und NMR-Spektren des gewonnenen Produkts bestätigen die vorgeschlagene Struktur der Formel:



Das Dampfphasenchromatogramm des Produkts ergibt eine Reinheit von über 98%.

*Beispiel 4*

Herstellung von 3-(m-Diäthylaminophenoxy)propyltrimethoxysilan

Das in Beispiel 1 beschriebene allgemeine Verfahren wird wiederholt, und ein entsprechendes Reaktionsgefäss wird mit 90,75 g (0,55 Mol) m-Diäthylaminophenol, 112 ml Dimethylsulfoxid, 120 ml Toluol und 43,28 g einer 50%igen wässrigen

Natriumhydroxidlösung beschickt. Durch azeotrope Destillation wird das gesamte im Reaktionsgefäss vorhandene Wasser entfernt. Sodann lässt man das Reaktionsgemisch auf 80°C abkühlen, und zu diesem Zeitpunkt werden über eine Zeitdauer von 2 Std. allmählich 109 g (0,55 Mol) Chlorpropyltrimethoxysilan zugesetzt. Während der Zugabe erhöht sich die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 88°C. Nach beendeter Zugabe hält man die Temperatur des Reaktionsgemisches durch entsprechendes Erhitzen 16 Std. auf 80°C. Sodann lässt man das Reaktionsgemisch abkühlen und filtriert es anschliessend. Die hierbei erhaltene flüssige Phase wird unter einem Druck von 5 mm Hg zur Entfernung von Toluol und Dimethylsulfoxid abgedampft. Der im Reaktionsgefäss herrschende Druck wird hierauf auf 2 mm Hg erniedrigt, und das als Produkt erhaltene 3-(m-Diäthylaminophenoxy)propyltrimethoxysilan wird bei einer Temperatur von 185–187°C aufgefangen. Ein entsprechendes Dampfphasenchromatogramm zeigt, dass das erhaltene Produkt zu 97% rein ist.

*Beispiel 5*

Herstellung von 3-(3-Pyridyloxy)propyltrimethoxysilan

Das in Beispiel 1 beschriebene allgemeine Verfahren wird wiederholt, wobei man ein entsprechendes Reaktionsgefäss mit 52,3 g (0,55 Mol) 3-Hydroxypyridin, 112 ml Dimethylsulfoxid, 120 ml Toluol und 43,2 g einer 50%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung beschickt. Das im Reaktionsgefäss vorhandene Wasser wird durch azeotrope Destillation über eine Zeitdauer von 64 Std. entfernt. Während dieser Zeit hält man die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 85 bis 105°C. Das Reaktionsgemisch wird dann auf einer Temperatur von 95°C gehalten und hierbei allmählich mit 109 g 3-Chlorpropyltrimethoxysilan versetzt. Diese Temperatur wird 7 Std. beibehalten, worauf ein entsprechendes Dampfphasenchromatogramm des Reaktionsgemisches zeigt, dass die Umsetzung praktisch beendet ist. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und die vorhandenen Verdünnungsmittel (Toluol und Dimethylsulfoxid) werden bei einem Druck von 5 mm Hg verdampft. Das als Produkt angefallene 3-(3-Pyridyloxy)propyltrimethoxysilan wird bei einer Temperatur von 142°C unter einem Druck von 1 mm Hg aufgefangen. Ein entsprechendes Dampfphasenchromatogramm zeigt, dass dieses Produkt über eine Reinheit von 97% verfügt.