

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
16. Januar 2014 (16.01.2014)



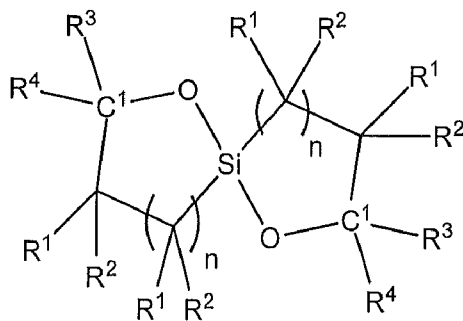
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/009204 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07F 7/18 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/063921
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
2. Juli 2013 (02.07.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2012 013 711.7 11. Juli 2012 (11.07.2012) DE
- (71) **Anmelder:** WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (72) **Erfinder:** HALBACH, Tobias; Oefelestraße 1b, 81543 München (DE). STOHRER, Jürgen; Michl-Lang-Weg 9, 82049 Pullach (DE). RIEGER, Bernhard; Buchenweg 19, 89275 Elchingen (DE). ANGER, Christian; Gotteszellerstraße 16, 81671 München (DE).
- (74) **Anwälte:** FRITZ, Helmut et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** OXASILACYCLENES AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

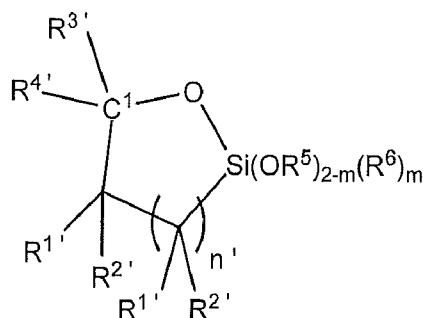
(54) **Bezeichnung :** OXASILACYCLEN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG



(1)

(57) **Abstract:** The invention relates to oxasilacyclics of the general formulae (1) and (2) wherein $R^1, R^2, R^1', R^2', R^3, R^4, R^3', R^4', R^5, R^6, m, n$ and n' are defined as in claim 1, and to a method for the production thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand dieser Erfindung sind Oxasilacyclen der allgemeinen Formeln (1) und (2), bei denen $R^1, R^2, R^1', R^2', R^3, R^4, R^3', R^4', R^5, R^6, m, n$ und n' die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.



(2)

WO 2014/009204 A1

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Oxasilacyclen und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft neuartige Oxasilacyclen und deren Herstellung.

5

In DE102008000353A1 werden vernetzbare Polymerabmischungen, die mindestens eine Alkoxysilylgruppe vom Typ $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ enthalten, und deren Verwendung zur wasserfreien Silanvernetzung beschrieben.

10 In Organic letters 2010, 12, 4775-4775 wird eine Synthese für Oxasilinane und Oxasilepane mittels intramolekularer Hydrosilylierung beschrieben. Strukturen, bei denen das dem Sauerstoff benachbarte C-Atom quartär substituiert ist, werden nicht beschrieben.

15 In DE 19628588A1 werden cyclische Silanester und deren Solvolyseprodukte sowie Verfahren zur Herstellung der cyclischen Silanester und der Solvolyseprodukte beschrieben. Die Herstellung erfolgt über ein Hydrogensilan, das über die Stufe des Organonhydrogensilanesters in einer
20 Hydrosilylierungsreaktion zu einem cyclischen Organosilanester umgesetzt wird.

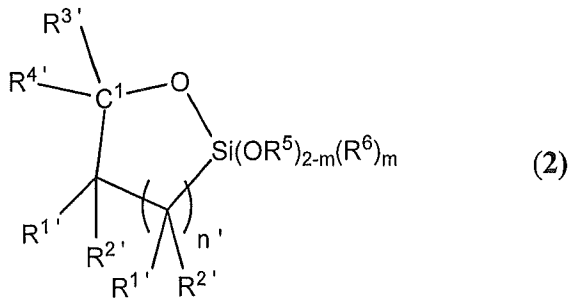
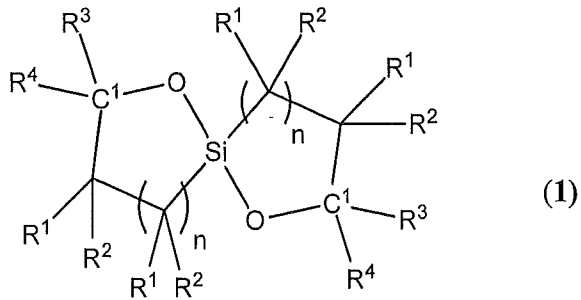
Tetrahedron Letters 1992, 33, 5037 beschreibt die intramolekulare Hydrosilylierung zu 5-Ringen mit Pt-Katalysatoren.

25 In DE102006048217 und DE102010003108 wird die Herstellung cyclischer Alkoxysilane beschrieben. Hierbei werden jedoch keine spirocyclischen Silane oder Alkoxy-substituierten Oxasilacyclen beschrieben.

Spirocyclische Oxasilacyclen und Alkoxy-substituierte

30 Oxasilacyclen, bei denen das dem Sauerstoff benachbarte C-Atom quartär substituiert ist und die über eine intramolekulare Hydrosilylierung hergestellt werden, werden nicht erwähnt.

Gegenstand dieser Erfindung sind Oxasilacylen der allgemeinen Formeln (1) und (2)



5

bei denen

$R^1, R^2, R^{1'}, R^{2'}$ Wasserstoff, Halogen, Cyano, OH oder unsubstituierten oder substituierten

10 Kohlenwasserstoffoxyrest, Acyloxyrest, Alkoxyrest oder Kohlenwasserstoffrest mit jeweils 1 bis 50

Kohlenstoffatomen, bei denen jeweils nicht benachbarte Kohlenstoffatome durch Heteroatome, die ausgewählt werden aus N, O, P, S, ersetzt sein können, wobei zwei oder drei

15 der Reste $R^1, R^2, R^{1'}, R^{2'}$ miteinander verbunden sein können,

$R^3, R^4, R^{3'}, R^{4'}$ unsubstituierten oder substituierten Kohlenwasserstoffrest mit jeweils 1 bis 50

Kohlenstoffatomen, bei denen jeweils nicht benachbarte Kohlenstoffatome durch Heteroatome, die ausgewählt werden aus N, O, P, S, ersetzt sein können, oder hochmolekularen

20

Rest,

R^5 , R^6 unsubstituierten oder substituierten Kohlenwasserstoffrest mit jeweils 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, bei denen jeweils nicht benachbarte Kohlenstoffatome durch Heteroatome, die ausgewählt werden aus N, O, P, S, ersetzt sein können,
5 m die Werte 0 oder 1 und
 n , n' ganzzahlige Werte von mindestens 1 bedeuten.

Die Oxasilacylen der allgemeinen Formeln (1) und (2) zeichnen sich dadurch aus, dass im Cyclus eine Si-O-C-Bindung auftritt, in der das C-Atom quartär substituiert ist, und es sich um eine spirocyclische Verbindung Formel (1) oder eine cyclische Verbindung Formel (2) mit mindestens einer weiteren Kohlenwasserstoffoxygruppe handelt.
10

15

Die unsubstituierten oder substituierten Kohlenwasserstoffoxyreste, Acyloxyreste, Alkoxyreste oder Kohlenwasserstoffreste weisen jeweils vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf.

20

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest;
25 Cycloalkylreste, wie der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylrest und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; Xylylreste und Ethylphenylreste; und
30

Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

Die Substituenten an den Kohlenwasserstoffresten R^3 , R^4 , $R^{3'}$,
5 $R^{4'}$, R^5 , R^6 können beispielsweise Halogene, wie Fluor, Chlor oder Brom oder Cyanoester sein.

Die Reste R^3 und R^4 und $R^{3'}$ und $R^{4'}$ weisen vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Ebenso bevorzugt
10 sind hochmolekulare Reste, die bevorzugt (polymere) Wiederholungseinheiten aufweisen.

Besonders bevorzugt stellen die Reste R^3 und R^4 und $R^{3'}$ und $R^{4'}$ Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Vinyl-, Phenyl- oder Carboxylreste $-C(O)OCH_3$ dar.

15

Die Cyclen in den Oxasilacylen der allgemeinen Formeln (1) und (2) sind mindestens ein 5-gliedriger Ring (n , $n' = 1$), bevorzugt ein 6- oder 7-gliedriger Ring (n , $n' = 2, 3$).

Die Oxasilacylen der allgemeinen Formeln (1) und (2) weisen
20 entweder zwei Cyclen (Formel (1)) oder einen Cyclen (Formel (2)) auf.

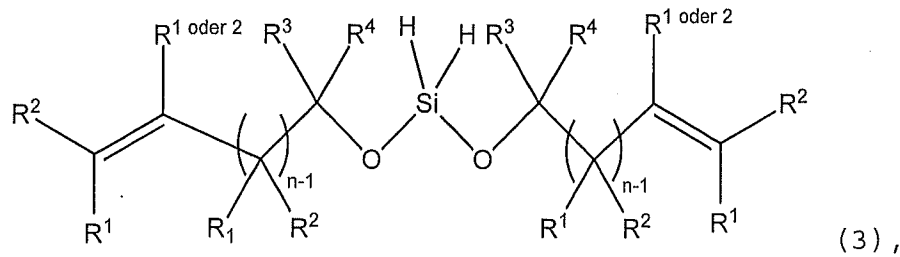
Oxasilacylen der allgemeinen Formel (2) weisen bevorzugt mindestens eine OR^5 -Gruppe auf, bei denen R^5 bevorzugt eine Alkyl- oder Arylgruppe ist. Bei R^6 handelt es sich bevorzugt um
25 eine Alkyl-, Carbonyl- oder Arylgruppe wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Phenyl, Methoxy, Ethoxy, Acetoxy.

Beispiele für bevorzugte Strukturen sind:

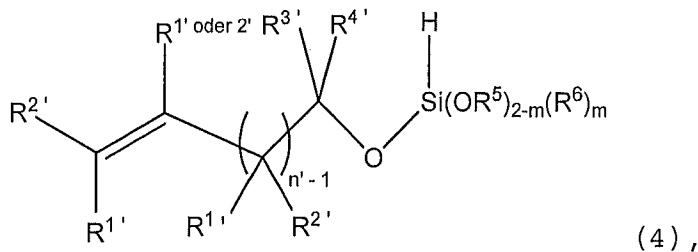
- a) $n=2$; $R^1, R^2=H$; $R^3, R^4=CH_3$
30 b) $n=3$; $R^1, R^2=H$; $R^3, R^4=CH_3$
c) $n'=2$; $R^{1'}, R^{2'}=H$; $R^{3'}, R^{4'}=CH_3$; $m=1$; $R^5=CH_3$, $R^6=CH_3$
d) $n'=2$; $R^{1'}, R^{2'}=H$; $R^{3'}, R^{4'}=CH_3$; $m=1$; $R^5=C_2H_5$, $R^6=CH_3$
e) $n'=2$; $R^{1'}, R^{2'}=H$; $R^{3'}, R^{4'}=CH_3$; $m=1$; $R^5=C_2H_5$, $R^6=C_2H_5$

- f) $n'=2$; $R^{1'}, R^{2'}=H$; $R^{3'}, R^{4'}=CH_3$; $m=1$; $R^5=i-C_3H_7$, $R^6=CH_3$
- g) $n'=2$; $R^{1'}, R^{2'}=H$; $R^{3'}, R^{4'}=CH_3$; $m=0$; $R^5=CH_3$
- h) $n'=2$; $R^{1'}, R^{2'}=H$; $R^{3'}, R^{4'}=CH_3$; $m=0$; $R^5=C_2H_5$

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Oxasilacylen der allgemeinen Formel (1) aus Verbindungen der allgemeinen Formel (3),



10 und ein Verfahren zur Herstellung von Oxasilacylen der allgemeinen Formel (2) aus Silanen der allgemeinen Formel (4),



15 bei dem die Silane der allgemeinen Formeln (3) oder (4) in Gegenwart von Hydrosilylierungskatalysatoren umgesetzt werden.

Zur Herstellung der Silane der allgemeinen Formeln (3) oder (4) können gängige, dem Fachmann geläufige Verfahren zum Einsatz kommen. Beispielsweise können Chlorsilane mit entsprechenden
 20 Alkoholen, die eine endständige Doppelbindung enthalten, umgesetzt werden und anschließend durch intramolekulare Hydrosilylierung der Ringschluss durchgeführt werden.

Die Herstellung von Oxasilacylen der allgemeinen Formeln (1)
 25 oder (2) durch intramolekulare Hydrosilylierung kann mit dem

Fachmann bekannten Hydrosilylierungskatalysatoren erfolgen. Bevorzugt werden Platinmetalle oder deren Verbindungen oder Triorganoborane BR_3 oder Aminoboran-Komplexe R_3NBH_3 oder Phosphinborane R_3NBH_3 , wobei **R** einen unsubstituierten oder mit
5 Halogenatomen substituierten Kohlenwasserstoffrest mit jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, als Katalysator verwendet.

Als Platinmetalle und deren Verbindungen sind Platin und/oder dessen Verbindungen bevorzugt. Es können hier alle
10 Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Addition von direkt an Si-Atome gebundenen Wasserstoffatomen an aliphatisch ungesättigte Verbindungen eingesetzt wurden. Beispiele für solche Katalysatoren sind metallisches und feinverteilter Platin, das sich auf Trägern, wie
15 Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Aktivkohle befinden kann, Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z.B. $PtCl_4$, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $Na_2PtCl_4 \cdot 4H_2O$, Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe,
20 einschließlich Umsetzungsprodukten aus $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ und Cyclohexanon, Platin-Vinylsiloxankomplexe, insbesondere Platin-Divinyltetramethyldisiloxankomplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, Bis-(gamma-picolin)-platindichlorid, Trimethyldipyridinplatindichlorid,
25 Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxidethylenplatin-(II)-dichlorid sowie Umsetzungsprodukte von Platintetrachlorid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin, wie das Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid mit sec.-Butylamin, oder Ammonium-
30 Platinkomplexe gemäß EP-B 110 370. Palladium und/oder dessen Verbindungen wie z.B. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) sind ebenfalls geeignet.

Der Platinkatalysator wird vorzugsweise in Mengen 0,5 bis 500 Gewichts-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), insbesondere 2 bis 300 Gewichts-ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gewicht der Silane der
5 allgemeinen Formeln (3) oder (4) eingesetzt.

Beispiele für Aminoboran-Komplexe R_3NBH_3 sind Trimethylaminboran, Triethylaminboran, Tricyclopentylaminboran, Triphenylaminboran oder Dimethylbenzylaminboran.

10

Beispiele für Phosphinborane R_3NBH_3 sind Trimethylphosphinboran, Tributylphosphinboran oder Triphenylphosphinboran.

Ein Beispiel für Triorganoborane BR_3 ist $B(C_6F_5)_3$.

15

Vorzugsweise bedeutet **R** einen mit Fluor oder Chlor substituierten, insbesondere perfluorierten Kohlenwasserstoffrest. Besonders bevorzugt wird $B(C_6F_5)_3$ als Katalysator verwendet.

20

Vorzugsweise werden Triorganoborane BR_3 in Mengen von 0,1 bis 10 mol-%, insbesondere 0,5 bis 5 mol-%, jeweils bezogen auf die Silane der allgemeinen Formeln (3) oder (4) eingesetzt.

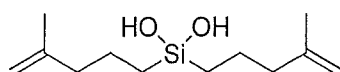
25 Die Temperatur bei der intramolekularen Hydrosilylierung beträgt vorzugsweise -80°C bis 120°C , besonders bevorzugt -10°C bis 50°C , insbesondere 0°C bis 30°C .

Die intramolekulare Hydrosilylierung kann in Anwesenheit oder
30 in Abwesenheit von aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Falls aprotische Lösungsmittel verwendet werden, sind Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 120°C bei 0,1 MPa bevorzugt.

Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ether, wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Di-isopropylether, Diethylenglycoldimethylether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,2-
 5 Dichlorethan, Trichlorethylen; Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, n-Hexan, Hexan-Isomerengemische, Heptan, Oktan, Waschbenzin, Petrolether, Benzol, Toluol, Xylole; Siloxane, insbesondere lineare Dimethylpolysiloxane mit Trimethylsilylendgruppen mit bevorzugt 0 bis 6 Dimethylsiloxaneinheiten, oder cyclische
 10 Dimethylpolysiloxane mit bevorzugt 4 bis 7 Dimethylsiloxaneinheiten, beispielsweise Hexamethyldisiloxan, Octamethyltrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan und Decamethylcyclopentasiloxan; Ketone, wie Aceton, Methyl-ethylketon, Di-isopropylketon, Methyl-isobutylketon
 15 (MIBK); Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Propylpropionat, Ethylbutyrat, Ethyl-isobutyrat; Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol, oder Gemische dieser Lösungsmittel.

Die Oxasilacylen finden Anwendung zur Modifizierung und
 20 Vernetzung von Siloxanen und organischen Polymeren. Cyclische Strukturen wie zum Beispiel 2-isopropoxy-2,6,6-trimethyl-1,2-oxasilinan können zur Darstellung von neuen polymerisierbaren und vernetzbaren telecheligen Strukturen verwendet werden. Diese reagieren ohne Zugabe von Katalysatoren
 25 mit hydroxyterminierten Polydimethylsiloxanen zum Telechel.

Die Oxasilacylen der allgemeinen Formeln (1) und (2) zeichnen sich dadurch aus, dass mit Katalysatoren (**K**) eine Ringöffnung unter Bildung von Silanolgruppen $\equiv\text{Si-OH}$ und endständigen
 30 Doppelbindungen erreicht wird. Ein Beispiel hierzu ist folgende Struktur, die durch die Ringöffnung von 2,2,8,8-Tetramethyl-1,7-dioxa-6-silaspiro[5.5]undecan entsteht:



Im Gegensatz zu DE102008000353A1 wird keine Vinylfunktionelle Verbindung als niedermolekulares Spaltprodukt freigesetzt. Die Vinylfunktionelle Verbindung verbleibt nach Ringöffnung am Si-
5 Atom.

Besonders bevorzugt erfolgt die Ringöffnung ohne Zutritt von (Luft-)Feuchtigkeit.

Bevorzugte Katalysatoren (**K**) sind Lewis-Säuren und Brönstedt-Säuren.

10

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

Soweit nicht anders angegeben sind alle Mengen- und

15

Prozentangaben in den nachstehenden Beispielen auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20 °C.

Beispiel 1: Synthese von Bis((2-methylpent-4-en-2-yl)oxy)silan

20

(3)

Im ausgeheizten Schlenk-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 250 mL trockener Diethylether vorgelegt und dann ca. 25 ml des im Tropftrichter befindlichen Gemisches aus 31.9 g (389 mmol) 1-Methylimidazol und 38.9 g (389 mmol) 2-
25 Methylpent-4-en-2-ol in 50 mL Diethylether zugegeben.

Anschließend wird auf -78 °C gekühlt und man lässt unter Rühren 19.63 g (194 mmol) Dichlorsilan eindiffundieren, welches zuvor bei -78 °C in ein Schlenkrohr kondensiert worden ist.

30

Währenddessen wird die restliche im Tropftrichter befindliche Lösung langsam zugetropft und anschließend das Reaktionsgemisch auf RT aufgewärmt. Nach Rühren für 10 h wird das entstandene Methylimidazolhydrochlorid über eine Schlenkfritte abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt

durch fraktionierte Kondensation (0.3 mbar, Ölbadtemperatur: 60 °C) und man erhält 35.7 g (156 mmol, 81 %) Bis((2-methylpent-4-en-2-yl)oxy)silan in Form einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 5.97 - 5.76 (m, 2H, H-3), 5.14 - 5.00 (H, 4H, H-4), 4.67 (s, 2H, Si-H), 2.29 (d, ³J = 7.3 Hz, 4H, H-2), 1.3 (s, 12, H-5).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 134.8 (s), 117.7 (s), 75.5 (s), 49.0 (s), 29.1 (s, 2C).

MS (EI), m/z (%): 213.16 (13) [(M-CH₃)⁺], 187.13 (100), 129.08 (87) [(M-C₆H₁₁O)⁺].

HRMS (C₁₁H₂₁O₂²⁸Si = [(M - CH₃)⁺): ber.:213.1311, gef.: 213.1305.

Beispiel 2: Synthese von 2,2,8,8-Tetramethyl-1,7-dioxa-6-silaspiro[5.5]undecan (1)

Im ausgeheizten Schlenkkolben werden 23.8 g (104 mmol) Bis((2-methylpent-4-en-2-yl)oxy)silan (Beispiel 1) in 400 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur 1.06 g (2.07 mmol, 2 mol%) des Katalysators B(C₆F₅)₃ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und das Reaktionsgemisch durch fraktionierte Kondensation gereinigt.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): 1.91 - 1.64 (m, 4H), 1.60 - 1.38 (m, 4H), 1.29 (s, 6H), 1.20 (s, 6H), 0.68 - 0.42 (m, 4H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): 74.4 (s, 2C), 40.9 (s, 2C), 31.7 (s, 2C), 30.2 (s, 2C), 17.8 (s, 2C), 12.1 (s, 2C).

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃, 300 K): 14.41 (s).

MS (EI), m/z (%): 228 (7) [M⁺], 213 (100), [(M-CH₃)⁺], 186 (19), 129 (26), 127 (23).

HRMS (C₁₂H₂₄O₂²⁸Si): ber.:228.1546, gef.: 228.1542.

Beispiel 3: Synthese von Methyl-Chlor-(2-methylpent-4-en-2-yl)oxy)silan

In einem ausgeheizten 1 l Schlenkkolben mit Tropftrichter (250 ml) werden 20,00 g (174 mmol) Dichloromethylsilan in 500 ml trockenem Pentan vorgelegt. Im Tropftrichter werden 10.97 g (134 mmol) Methylimidazol und 13,39 g (134 mmol) 2-Methylpent-4-en-2-ol in 150 ml trockenem Pentan gelöst und während eines Zeitraumes von 1 h bei 0 °C zugegeben. Nach 30 min rühren bei 0 °C wird das ausgefallene Methylimidazol-Hydrochlorid über eine Schlenkfritte abgetrennt, und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgt mittels Destillation im Vakuum, das Produkt wird 10 mbar und 38 °C erhalten.

Ausbeute: 19,7 g (110,2 mmol, 68,5 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 5.93-5.79 (m, 1H), 5.33-5.31 (m, 1H), 5.13-5.05 (m, 2H),

2.33 (d, 2H), 1.35 (s, 6H), 0.52 (s, 3H).

Beispiel 4: Synthese von 2-Isopropoxy-Chlor-(2-methylpent-4-en-2-yl)silan (4)

In einem ausgeheizten 1 l Schlenkkolben mit Tropftrichter (250 ml) werden 4,3 g (24 mmol) Methyl-Chlor-(2-methylpent-4-en-2-yl)oxy)silan aus Beispiel 3 in 500 ml trockenem Pentan vorgelegt. Im Tropftrichter werden 1,58 g (19mmol) Methylimidazol und 1,45 g (24 mmol) Isopropanol in 150 ml trockenem Pentan gelöst und während eines Zeitraums von 1 h bei 0 °C zugegeben. Nach 45 min rühren bei 0 °C wird das ausgefallene Methylimidazol Hydrochlorid über eine Schlenkfritte abgetrennt, und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mittels fraktionierter Kondensation gereinigt (Ölbad 60 °C, Vorlage N_2 -gekühlt, Druck: 0,7-0,2 mbar)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 5.94-5.80 (m, 1H), 5.08-5.02 (m, 2H), 4.73 (d, 1H), 4.16 (sept, 1H), 2.28 (d, 2H), 1.29 (s, 6H), 1.21 (d, 2H).

Beispiel 5: 2-Isopropoxy-2,6,6-trimethyl-1,2-oxasilinan (2)

Im ausgeheizten Schlenkkolben werden 1.17 g (5.78 mmol) des 2-Isopropoxy-Chlor-(2-methylpent-4-en-2-yl)silans aus Beispiel 4 mit 40 mg (0.08 mmol, 1.4 mol%) $B(C_6F_5)_3$ gelöst in Dichlormethan versetzt und bei RT für 12 h gerührt. Anschließend wird das Dichlormethan bei vermindertem Druck entfernt (200 mbar) und das Rohprodukt durch fraktionierte Kondensation gereinigt.

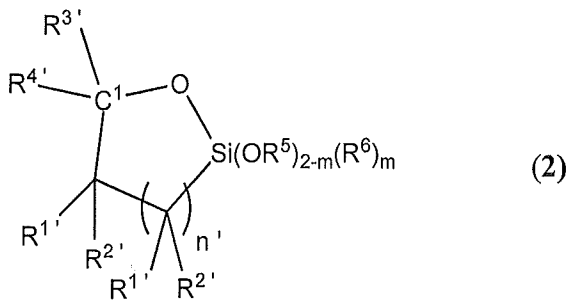
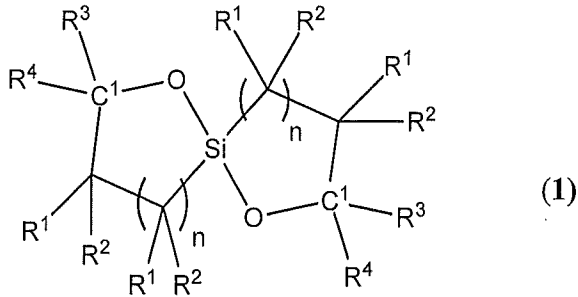
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 4.24 - 4.06 (m, 1H), 1.88 - 1.68 (m, 2H), 1.56 - 1.42 (m, 2H), 1.29 (s, , 3H), 1.17 (t, J = 5.9 Hz, 6H), 0.74 - 0.43 (m, 2H), 0.11 (s, 3H).

MS (EI), m/z (%): 187.2 (100) $[M-CH_3]^+$, 160.1 (15), 159.1 (24), 145.1 (28), 143.1 (13) $[(M-OCH(CH_3)_2)^+]$, 117.1 (23).

HRMS ($C_{12}H_{24}O_2^{28}Si$): ber.: 202.1389, gef.: 202.1381.

Patentansprüche

1. Oxasilacylen der allgemeinen Formeln (1) und (2)



5

bei denen

$R^1, R^2, R^{1'}, R^{2'}$ Wasserstoff, Halogen, Cyano, OH oder unsubstituierten oder substituierten

10 Kohlenwasserstoffoxyrest, Acyloxyrest oder

Kohlenwasserstoffrest mit jeweils 1 bis 50

Kohlenstoffatomen, bei denen jeweils nicht benachbarte

Kohlenstoffatome durch Heteroatome, die ausgewählt werden

15 aus N, O, P, S, ersetzt sein können, wobei zwei oder drei

der Reste $R^1, R^2, R^{1'}, R^{2'}$ miteinander verbunden sein können,

$R^3, R^4, R^{3'}, R^{4'}$ unsubstituierten oder substituierten

Kohlenwasserstoffrest mit jeweils 1 bis 50

Kohlenstoffatomen, bei denen jeweils nicht benachbarte

Kohlenstoffatome durch Heteroatome, die ausgewählt werden

20 aus N, O, P, S, ersetzt sein können, oder hochmolekularen

Rest

R^5 , R^6 unsubstituierten oder substituierten

Kohlenwasserstoffrest mit jeweils 1 bis 50

Kohlenstoffatomen, bei denen jeweils nicht benachbarte

Kohlenstoffatome durch Heteroatome, die ausgewählt werden

5 aus N, O, P, S, ersetzt sein können,

m die Werte 0 oder 1 und

n, n' ganzzahlige Werte von mindestens 1 bedeuten.

2. Oxasilacylen nach Anspruch 1, bei denen die Reste R^3 und R^4
 10 und $R^{3'}$ und $R^{4'}$ ausgewählt werden aus Methyl-, Ethyl-,
 Propyl-, Butyl-, Vinyl-, Phenyl- oder Carboxylresten -
 $C(O)OCH_3$.

3. Oxasilacylen nach Anspruch 1 oder 2, bei denen n die Werte
 15 1, 2 oder 3 bedeutet.

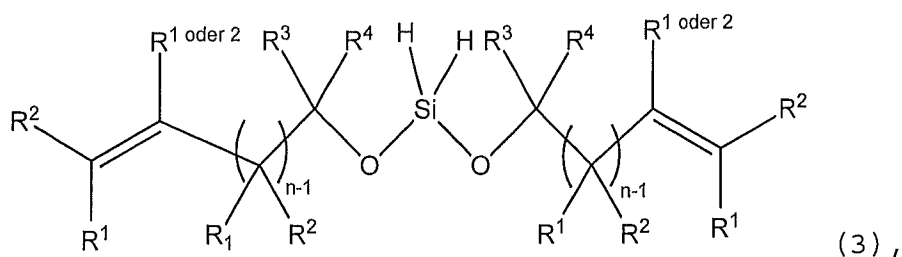
4. Oxasilacylen nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei
 denen R^6 ausgewählt wird aus Methyl-, Ethyl-, Propyl-,
 Phenyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Acetoxygruppe.

20

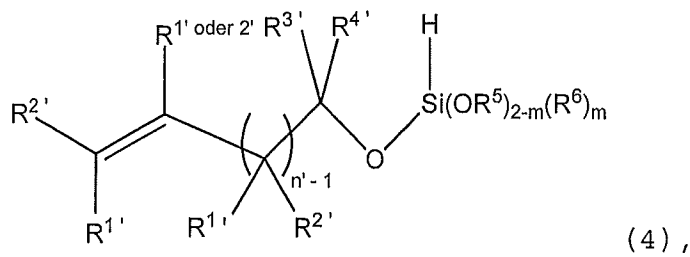
5. Oxasilacylen nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei
 denen die Substituenten an den Kohlenwasserstoffresten R^3 ,
 R^4 , $R^{3'}$, $R^{4'}$, R^5 , R^6 Halogene oder Wasserstoff oder Cyanoreste
 sind.

25

6. Verfahren zur Herstellung von Oxasilacylen der allgemeinen
 Formel (1) aus Verbindungen der allgemeinen Formel (3),



und ein Verfahren zur Herstellung von Oxasilacylen der allgemeinen Formel (2) aus Silanen der allgemeinen Formel (4),



5

bei dem die Silane der allgemeinen Formeln (3) oder (4) in Gegenwart von Hydrosilylierungskatalysatoren umgesetzt werden.

- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die
Hydrosilylierungskatalysatoren ausgewählt werden aus
Platinmetallen und deren Verbindungen, Triorganoboranen BR_3 ,
Aminoboran-Komplexen R_3NBH_3 , und Phosphinboranen R_3PBH_3 ,
wobei R einen unsubstituierten oder mit Halogenatomen
15 substituierten Kohlenwasserstoffrest mit jeweils 1 bis 12
Kohlenstoffatomen bedeutet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/063921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07F7/18
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07F
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 528 389 A (FARNHAM WILLIAM B [US]) 9 July 1985 (1985-07-09) column 3	1-7
X	----- WO 03/014167 A1 (DSM NV [NL]; BP CORP NORTH AMERICA INC [US]; WIJSMAN GEERLING WILLEM []) 20 February 2003 (2003-02-20) page 13; example b	1-7
X	----- XU, BAOPEI ET AL: "Spiro(benzoxasilole) catalyzed polymerization of oxetane derivatives", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY, 30(9), 1899-909 CODEN: JPACEC; ISSN: 0887-624X, 1992, XP002712461, page 1899	1-7
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 10 September 2013	Date of mailing of the international search report 02/10/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bourghida, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/063921

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/044828 A1 (TOAGOSEI CO LTD [JP]; KOMURO KATSUHIKO [JP]; SUZUKI HIROSHI [JP]) 19 May 2005 (2005-05-19) page 15 -----	1-7
X	JP 7 149901 A (SHINETSU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., JAPAN) 13 June 1995 (1995-06-13) page 1 - page 3 -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/063921

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4528389	A	09-07-1985	NONE

WO 03014167	A1	20-02-2003	NONE

WO 2005044828	A1	19-05-2005	JP 4470886 B2 02-06-2010
		JP 5062231 B2	31-10-2012
		JP 2010013653 A	21-01-2010
		KR 20060111489 A	27-10-2006
		KR 20110070928 A	24-06-2011
		TW I341842 B	11-05-2011
		WO 2005044828 A1	19-05-2005

JP 7149901	A	13-06-1995	-----

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07F/18 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 528 389 A (FARNHAM WILLIAM B [US]) 9. Juli 1985 (1985-07-09) Spalte 3 -----	1-7
X	WO 03/014167 A1 (DSM NV [NL]; BP CORP NORTH AMERICA INC [US]; WIJSMAN GEERLING WILLEM []) 20. Februar 2003 (2003-02-20) Seite 13; Beispiel b -----	1-7
X	XU, BAOPEI ET AL: "Spiro(benzoxasilole) catalyzed polymerization of oxetane derivatives", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY, 30(9), 1899-909 CODEN: JPACEC; ISSN: 0887-624X, 1992, XP002712461, Seite 1899 ----- -/--	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
10. September 2013	02/10/2013	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bourghida, E	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2005/044828 A1 (TOAGOSEI CO LTD [JP]; KOMURO KATSUHIKO [JP]; SUZUKI HIROSHI [JP]) 19. Mai 2005 (2005-05-19) Seite 15 -----	1-7
X	JP 7 149901 A (SHINETSU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., JAPAN) 13. Juni 1995 (1995-06-13) Seite 1 - Seite 3 -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/063921

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4528389	A	09-07-1985	KEINE

WO 03014167	A1	20-02-2003	KEINE

WO 2005044828	A1	19-05-2005	JP 4470886 B2 02-06-2010 JP 5062231 B2 31-10-2012 JP 2010013653 A 21-01-2010 KR 20060111489 A 27-10-2006 KR 20110070928 A 24-06-2011 TW I341842 B 11-05-2011 WO 2005044828 A1 19-05-2005

JP 7149901	A	13-06-1995	-----