
Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 8003863

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Functioneel gesubstitueerde fenoxylalkyl-alkoxysilanen alsmede een werkwijze voor de bereiding ervan.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C07F7/18.
- ⑦1 Aanvrager: M & I Chemicals Inc. te Rahway, New Jersey, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8003863.
- ②2 Ingediend 3 juli 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 8 augustus 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 64712 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 10 februari 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.O. 28833

Functioneel gesubstitueerde fenoxalkyl-alkoxysilanen alsmede een werkwijze voor de bereiding ervan.

De uitvinding heeft betrekking op een nieuwe groep van organosiliciumverbindingen. In het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op nieuwe functioneel gesubstitueerde fenoxalkyl-, thiofenoxalkyl- en pyridyloxyalkylsilanen
 5 alsmede op een werkwijze voor de bereiding ervan.

De nieuwe verbindingen volgens de uitvinding bezitten de formule 1 of 2, waarin R^1 een groep met de formule $-NH_2$, $-NR^8H$, $-NR_2^8$, een groep met de formule 3, een groep met de formule $-CHO$, $-CN$, $-COR^8$, $-COOR^8$, een chloor-, broom- of jodiumatoom, een groep met de formule 4, 5 of 6, een groep met de formule $-SO_2R^8$, $-SOR^8$, $-NO_2$ of een alkenylgroep met 2 - 5 koolstofatomen, R^2 een alkyl-, alkoxy- of thioalkoxygroep met 1 - 12 koolstofatomen, R^3 een chloor-, broom- of jodiumatoom of een groep met de formule $-COOR^8$, $-CN$, $-NH_2$,
 15 $-NR^8H$, $-NR_2^8$, of een groep met de formule 7 of 8, R^4 een alkylgroep met 1 - 12 koolstofatomen, R^5 een methyleen- of alkyleengroep met 3 - 12 koolstofatomen, R^6 en R^7 onafhankelijk van elkaar een alkyl-, cyaanalkyl-, alkenyl-, cycloalkyl-, aryl-, alkaryl- of aralkylgroep voorstellen, waarin elke alkylgroep in de symbolen R^6 en R^7 1 - 12 koolstofatomen bevatten, R^8 een alkyl-, cycloalkyl-, aryl-, alkaryl- of aralkylgroep voorstelt, waarin elke alkylgroep 1 - 12 koolstofatomen bevat, R^9 een groep met de formule 9, een groep met de formule $-CH=CH-$, een groep met de formule 10
 25 of 11 voorstelt, waarin R^{11} en R^{13} onafhankelijk van elkaar een waterstof-, chloor-, broom- of jodiumatoom of een alkylgroep met 1 - 12 koolstofatomen voorstellen en R^{12} en R^{14} onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom of een alkylgroep met 1 - 12 koolstofatomen voorstellen, Z een zuurstof- of zwavelatoom of een groep met de formule 12 of 13 voorstelt, m een geheel getal is van 1 t/m 5, n de waarde 0, 1 of 2 is, p de waarde 2 of 3 is, q de waarde 1, 2 of 3 is, en t de waarde 0 of 1 is, met dien verstande dat
 30 a) wanneer m 2 is, één of beide symbolen R^1 een groep met de formule $-NH_2$, $-NR^8H$, $-NR_2^8$, een groep met de formule 6, 14, 3 of 4 of een groep met de formule $-COOR^8$ voorstellen en elk van de resterende symbolen R^1 een cyaangroep, een

8003863

- chloor-, broom- of jodiumatoom of een nitrogroep voorstelt;
b) wanneer m 3 is één van de symbolen R^1 een groep met de formule $-NH_2$, NR^8H , $-NR_2^8$ of een groep met de formule 3 voorstelt en de resterende twee symbolen R^1 een chloor-,
5 broom- of jodiumatoom voorstellen;
c) wanneer m 4 of 5 is, R^1 een chloor-, broom- of jodiumatoom voorstelt;
d) n 1 of 2 is, wanneer m gelijk aan 1 is en R^1 een groep met de formule $-NH_2$ of $-NO_2$ voorstelt;
10 e) de som van m en n gelijk of minder dan 5 is en
f) wanneer p 3 is, R^1 een groep met de formule 3, $-COOR^8$, 4, 5 of 6 is, R^2 een alkylgroep voorstelt, R^6 en R^7 onafhankelijk van elkaar een cyaanalkyl- of alkenylgroep en Z een groep met de formule 12 of 13 voorstellen.

- 15 De uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze voor de bereiding van de bovengenoemde nieuwe verbindingen. Volgens deze werkwijze wordt een halogeenalkylsilaan met de formule 15 omgezet met een watervrij alkali-metaal- of aardalkalimetaalfenoxide of thiofenoxide met de
20 formule 16 of een watervrij alkalimetaal- of aardalkalimetaalzout van een hydroxy- of mercaptopyridine met de formule 17 bij een temperatuur van kamertemperatuur tot $200^\circ C$ onder een inerte atmosfeer en bij aanwezigheid van een vloeibaar reactiemilieu dat in hoofdzaak bestaat uit ten-
25 minste één dipolaire, aprotische vloeistof, en, eventueel tenminste één vloeibare koolwaterstof met een kookpunt van 40 tot $200^\circ C$ onder normale druk. Het verkregen reactiemengsel wordt gedurende een voldoende tijd op $40 - 200^\circ C$ gehouden om de gewenste fenoxylalkyl- of thiofenoxylalkyl-
30 alkoxysilanen te vormen. Vervolgens isoleert men het silaan uit het verkregen reactiemengsel.

De bovengenoemde methode is ook toepasbaar voor de bereiding van bekende silanen met functionele groepen, waaronder de aminofenoxypyrylsilanen volgens het Amerikaans
35 octrooischrift 4.049.691.

De verbindingen volgens de uitvinding zijn functioneel gesubstitueerde fenoxyl-, thiofenoxyl-, pyridyloxy- en thio-pyridyloxyalkyl-alkoxysilanen met formule 1 of 2 van het formuleblad. De functionele substituent aan de fenylgroep,
40 welke door het symbool R^1 in de formules 1 en 2 wordt voor-

gesteld, kan een groep met de formule $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}^8\text{H}$, $-\text{NR}_2^8$,
 een groep met de formule 3, $-\text{CHO}$, $-\text{CN}$, $-\text{COR}^8$, $-\text{COOR}^8$, een
 chloor-, broom- of jodiumatoom, een groep met de formule 4,
 5 of 6, een groep met de formule $-\text{SO}_2\text{R}^8$, $-\text{SOR}^8$ en $-\text{NO}_2$ voor-
 stellen. De verscheidene substituenten, welke door de sym-
 bolen R^1 t/m R^{10} worden voorgesteld, worden in de boven-
 staande passage vermeld. Aminogroepen worden bij voorkeur
 als substituenten toegepast vanwege de grote hoeveelheid
 toepassingen van deze groep verbindingen. De substituent
 10 kan ten opzichte van het zuurstof- of zwavelatoom dat door
 het symbool Z in de formules 1 en 2 wordt voorgesteld, op
 de ortho-, meta- of paraplaats aanwezig zijn. De fenoxi-,
 thiofenoxi-, pyridyloxy- of thiopyridyloxygroep wordt aan
 het siliciumatoom gebonden door middel van een alkyleen-
 15 groep, welke groep een methyleengroep of een hogere alky-
 leengroep met 3 - 12 koolstofatomen met een al dan niet
 vertakte configuratie kan voorstellen. Verbindingen, waarin
 R^5 een ethyleengroep is, zijn zo onstabiel gebleken bij
 aanwezigheid van zelfs sporen water bevattende zuren of
 20 basen, dat deze verbindingen onbruikbaar zijn voor prakti-
 sche doeleinden. Naast de bovengenoemde alkyleengroep kan
 het siliciumatoom ook aan drie alkoxide- of aryloxydegroe-
 pen, voorgesteld door OR^6 in de formules 1 en 2 of aan
 twee alkoxide- of aryloxydegroepen en één hydrocarbonyl- of
 25 cyaanalkylgroep worden gebonden. De term "hydrocarbonylgroep"
 omvat alkyl-, cycloalkyl-, aryl-, alkaryl- en aralkylgroe-
 pen, zoals deze voor de symbolen R^6 en R^7 in het boven-
 staande zijn gedefinieerd.

De verbindingen volgens de uitvinding worden met voor-
 30 deel bereid door omzetting van een alkalimetaal- of aard-
 alkalimetaalzout, bij voorkeur het natrium- of kaliumzout,
 van het gewenste fenol, thiofenol, hydroxypyridine of thio-
 pyridine met een halogeenalkylsilaan met de formule 15.
 Deze reactie is sterk exothermisch en wordt bij voorkeur
 35 uitgevoerd onder een inerte atmosfeer en bij afwezigheid
 van zelfs sporen water aangezien van water bekend is, dat
 dit gemakkelijk met silanen met 2 of 3 alkoxy- of aryloxy-
 groepen, welke aan het siliciumatoom gebonden zijn, rea-
 geert onder vorming van polymere produkten. Het reactie-
 40 milieu is een dipolaire aprotische vloeistof zoals dimethyl-

8003863

sulfoxide, N,N-dimethylformamide, tetramethylureum, N-methylpyrrolidon of hexamethylfosforamide. De dipolaire aprotische vloeistof vormt ongeveer 1 tot 100 gew.% van het reactiemilieu, bij voorkeur ongeveer 20 tot 50 gew.%. Elk
5 resterende deel van het reactiemilieu bestaat in hoofdzaak uit tenminste één vloeibare koolwaterstof met een kookpunt van 40 tot ongeveer 200°C onder atmosferische druk. Het doel van deze vloeibare koolwaterstof is het vergemakkelijken van de verwijdering door middel van azeotrope destilla-
10 tie van elke hoeveelheid water, die in het reactiemengsel aanwezig is. Bij voorkeur wordt het halogeenalkylsilaan geleidelijk aan een reactiemengsel toegevoegd, dat het alkali-metaalzout bevat. Wanneer de toevoeging voltooid is en de exotherme reactie tot rust is gekomen, is het gewoonlijk
15 gewenst het reactiemengsel gedurende verscheidene uren op 70 - 150°C te verhitten om een nagenoeg volledige omzetting van de reactiecomponenten in het gewenste functioneel gesubstitueerde fenoxylalkyl-, thiofenoxylalkyl-, thiopyridyl-oxylalkyl- of pyridyloxylalkylsilaan te waarborgen.

20 De verbindingen volgens de uitvinding, waarvan er veel een kleurloze, hoog kokende viskeuze olie zijn, zijn in het reactiemilieu oplosbaar en gemakkelijk isoleerbaar door verwijdering van de bovengenoemde vloeibare koolwaterstof en de dipolaire vloeistof. Sommige van de verbindingen kun-
25 nen donker worden, wanneer deze aan licht of lucht gedurende lange tijd worden blootgesteld.

Zoals vermeld is de bovengenoemde werkwijze toepasbaar voor het bereiden van fenoxylalkylsilanen, waartoe bekende verbindingen kunnen behoren.

30 De tri(hydrocarbyloxy)halogeenalkylsilanen of di(hydrocarbyloxy)halogeenalkylsilanen, welke als één van de reactiecomponenten voor het bereiden van de verbindingen volgens de uitvinding worden toegepast, zijn of in de handel verkrijgbaar of kunnen gemakkelijk worden verkregen
35 door omzetting van het overeenkomstige halogeenalkyltri-halogeensilaan of een silaan met de formule 18, waarin X^1 en X^2 een chloor-, broom- of jodiumatoom voorstellen, met een alcohol, R^6OH , welke 1 - 12 koolstofatomen bevat. Anderzijds kan de hydroxylgroep aan een carbocyclische of hetero-
40 cyclische ringstructuur zoals een cyclohexyl- of fenylgroep

8003863

zijn gebonden. De halogeenalkyltrihalogeensilanen kunnen worden bereid door omzetting van een halogeenalkeen zoals allylchloride of methallylchloride met een trihalogeensilaan, HSiX_3^2 bij kamertemperatuur en bij aanwezigheid van een platina katalysator. Methoden voor het bereiden van
5 intermediaire silanen zijn algemeen bekend in de stand van de techniek. Een gedetailleerde bespreking van de reactieomstandigheden lijkt derhalve overbodig.

Voorbeelden van de bij voorkeur toegepaste, functioneel gesubstitueerde fenolen en thiofenolen, welke bij de
10 bereiding van de verbindingen volgens de uitvinding kunnen worden toegepast, zijn aminofenolen, aminothiofenolen en aminochloorfenolen, waarin de aminogroep op de ortho-, meta- of paraplaats ten opzichte van de hydroxylgroep zit,
15 de isomere hydroxybenzaldehyden en de isomere esters van hydroxybenzoëzuur en mercaptobenzoëzuur, waarin de alcoholrest van de ester 1 - 12 koolstofatomen bevat. Indien de alcohol een fenylgroep bevat bedraagt het aantal koolstofatomen 7 - 18. Andere functionele substituenten, welke aan
20 de fenylgroep kunnen zijn gebonden, worden in deze beschrijving respectievelijk conclusies vermeld. Bovendien kan de fenylgroep 1 of 2 alkyl-, cycloalkyl- of arylgroepen bevatten.

Voorts kan de aminogroep van een aminofenol of aminothiofenol vooraf worden omgezet voor de vorming van een
25 amide, imide, carbamaat, sulfonamide of andere groep vóór de reactie van de fenol of thiofenol, in de vorm van het alkalimetaal- of aardalkalimetaalzout ervan met het halogeenalkylalkoxysilaan.

30 Een watervrije vorm van het alkalimetaal- of aardalkalimetaalzout van de fenol, thiofenol, hydroxypyridine of mercaptopyridine kan worden bereid onder toepassing van het vrije metaal of een hydride of alkoxide van het metaal, zoals natriumhydride of methoxide. Elk van deze verbindingen kan worden toegevoegd aan een oplossing van het gewenste
35 fenol, thiofenol of pyridinederivaat in een dipolaire aprotische vloeistof, welke eventueel een vloeibare koolwaterstof kan bevatten. Het metaal, metaalhydride of metaalalkoxide wordt met voordeel gebruikt als een dispersie of
40 suspensie in een vloeibare koolwaterstof. De temperatuur

8003863

van het reactiemilieu wordt tussen kamertemperatuur en ongeveer 50°C gehandhaafd om een oncontroleerbare exotherme reactie te vermijden.

De functioneel gesubstitueerde silanen volgens de uitvinding zijn bruikbaar als koppelingsmiddelen voor het binden van een organisch polymeer aan een anorganisch materiaal zoals glasvezels of metaal, als uitvlokkingsmiddelen voor het zuiveren van water, als lijmen voor glasvezels of weefsels en als bestanddeel van glansmiddelen en wassen, in het bijzonder voor auto's. De verbindingen volgens de uitvinding kunnen worden omgezet met vloeibare, eindstandige hydroxyl- of alkoxygroepen bevattende organopolysiloxanen, gemengd met willekeurige vulstoffen onder vorming van elastomere produkten, welke als bekledingsmaterialen, afdichtingsmiddelen en produkten voor de vervaardiging van voorwerpen bruikbaar zijn.

Verbindingen, waarin R^1 in de formules 1 en 2 een amino- of dialkylaminogroep ($-NH_2$ of $-NR_2^4$) voorstelt, zijn doelmatig als middelen, welke politoeren en wassen bestand maken tegen detergentia.

De uitvinding wordt aan de hand van de onderstaande voorbeelden nader toegelicht.

Voorbeeld I

Bereiding van m-aminofenoxypropyl-methyldimethoxysilaan

Een glazen reactor werd beladen met 60 g (0,55 mol) p-aminofenol, 43,28 g van een 50 gew.-%'s oplossing in water van natriumhydroxide (0,54 mol NaOH), 112 ml dimethylsulfoxide en 120 ml tolueen. Het verkregen mengsel werd gedurende zes uren onder een stikstofatmosfeer op het kookpunt verhit om door middel van azeotrope destillatie al het aanwezige water te verwijderen. Het reactiemengsel liet men daarna tot ongeveer 75°C afkoelen, waarna men 100,4 g (0,56 mol) 3-chloorpropyl-methyldimethoxysilaan onder roeren druppelsgewijs aan het reactiemengsel toevoegde. De temperatuur van het reactiemengsel werd constant gehouden door verwarmen en regelen van de toevoegsnelheid. Na het toevoegen werd het reactiemengsel ongeveer 16 uren op 115°C verhit, waarna men het reactiemengsel liet afkoelen en filtereerde om aanwezig vast materiaal te verwijderen. Daarna werden de oplosmiddelen onder een druk van ongeveer 15 mm

8003863

kwik bij een temperatuur van ongeveer 60°C verwijderd. De druk werd vervolgens tot 3 - 4 mm kwik verminderd, waarbij het materiaal met een kookpunt van 230 - 235°C werd verwijderd. Deze fractie woog 112 g, wat overeenkomt met een opbrengst van 80 %, gebaseerd op de uitgangsmaterialen. Een analyse met behulp van dampfasechromatografie gaf aan, dat de zuiverheid van het produkt groter dan 98 % was. De infrarode en NMR-spectra van het produkt waren verenigbaar met de voorgestelde structuur.

10 Voorbeeld II

Bereiding van 3,5-bis(carbomethoxy)fenoxypropyl-trimethoxysilaan

Onder toepassing van de in voorbeeld I beschreven methode werd een reactor beladen met 115,5 g (0,55 mol) 3,5-bis(carbomethoxy)fenol, 43,28 g van een 50 %'s oplossing in water van natriumhydroxide (equivalent aan 0,54 mol NaOH), 112 ml dimethylsulfoxide en 1200 ml tolueen. Het verkregen mengsel werd op het kookpunt onder een stikstof-atmosfeer gedurende zes uren verhit om door middel van azeotrope destillatie nagenoeg de gehele aanwezige hoeveelheid water te verwijderen. Men liet vervolgens het reactiemengsel tot ongeveer 75°C afkoelen, waarna men 109 g (0,555 mol) chloorpropyl-trimethoxysilaan druppelsgewijs aan het reactiemengsel toevoegde. Na het toevoegen werd de temperatuur van het reactiemengsel tot 115°C verhoogd en gedurende 16 uren constant gehouden, waarna men het reactiemengsel tot kamertemperatuur liet afkoelen. Vervolgens werd het reactiemengsel gefiltreerd en het tolueen, dimethylsulfoxide en andere vluchtige materialen werden onder verminderde druk, teweeg gebracht door een waterstraalpomp verwijderd. Het vloeibare residu werd vervolgens gedestilleerd onder een druk van 3 - 4 mm kwik, waarbij de fractie met een kookpunt van 240 - 270°C werd verzameld en een gewicht van 95 g had. Gefractioneerde destillatie van dit materiaal leverde 75 g van een viskeuze, kleurloze olie op, die werd verzameld in het kooktraject van 250 - 252°C onder een druk van 3 mm kwik. De infrarode en NMR-spectra van het produkt waren verenigbaar met de voorgestelde structuur. Het dampfase-chromatogram gaf aan, dat de zuiverheid van het produkt tenminste 98 % bedroeg. Bij staan werd het produkt ge-

leidelijk vast.

Voorbeeld III

Bereiding van o-propenylfenoxypropyl-trimethoxysilaan

Onder toepassing van de in voorbeeld I gebruikte methode werd een reactor beladen met 73,7 g (0,55 mol) o-allylfenol, 43,28 g van een 50 %'s oplossing in water van natriumhydroxide (0,54 mol NaOH), 112 ml dimethylsulfoxide en 120 ml tolueen. Het verkregen mengsel werd gedurende zes uren onder stikstof op het kookpunt verhit om al het aanwezige water door middel van azeotrope destillatie te verwijderen. Men liet het reactiemengsel vervolgens tot ongeveer 75°C afkoelen, waarna men 109 g (0,56 mol) 3-chloorpropyl-trimethoxysilaan druppelsgewijs onder roeren van het reactiemengsel toevoegde. Na het toevoegen werd het reactiemengsel gedurende 16 uren op 115°C verhit, waarna men het reactiemengsel liet afkoelen en voor het verwijderen van vast materiaal filtreerde. De oplosmiddelen werden vervolgens onder een druk van ongeveer 15 mm kwik bij een temperatuur van ongeveer 60°C verwijderd. De druk werd vervolgens tot 2 mm kwik verminderd, waarna het materiaal met een kookpunt van 146°C werd verzameld. Het gewicht van deze fractie kwam overeen met een opbrengst van 90 %, gebaseerd op de uitgangsmaterialen. Een analyse door middel van dampfase-chromatografie gaf aan, dat de zuiverheid van het produkt groter dan 98 % was. De infrarode en NMR-spectra van het produkt waren verenigbaar met de voorgestelde structuur.

Voorbeeld IV

Bereiding van m-aminofenoxo-2-methylpropyl-methyldimethoxysilaan

Onder toepassing van de in voorbeeld I beschreven methode werd een reactor beladen met 60 g (0,55 mol) p-aminofenol, 43,28 g van een 50 %'s oplossing in water van natriumhydroxide (0,54 mol NaOH), 112 ml dimethylsulfoxide en 120 ml tolueen. Het verkregen mengsel werd gedurende zes uren onder stikstof op het kookpunt verhit om de gehele aanwezige hoeveelheid water door middel van azeotrope destillatie te verwijderen. Men liet het reactiemengsel vervolgens tot ongeveer 75°C afkoelen, waarna men 117 (0,56 mol) 2-methylchloorpropyl-methyldimethoxysilaan druppelsgewijs onder roeren van het reactiemengsel toevoegde. Na het toevoe-

8003863

gen werd het reactiemengsel gedurende 16 uren op 115°C verhit, waarna men het reactiemengsel liet afkoelen en voor het verwijderen van vast materiaal filtreerde. De oplosmiddelen werden vervolgens onder een druk van ongeveer 15 mm kwik bij een temperatuur van ongeveer 60°C verwijderd. De druk werd vervolgens tot 2 mm kwik verminderd, waarna het materiaal met een kookpunt van 165°C werd verwijderd. Een analyse met behulp van dampfase-chromatografie gaf aan, dat de zuiverheid van het produkt, een bleekgele viskeuze vloeistof, meer dan 98 % bedroeg.

Voorbeeld V

Bereiding van p-carbomethoxyfenoxypropyl-methyldimethoxysilaan

Onder toepassing van de in voorbeeld I beschreven methode werd een reactor beladen met 83,7 g (0,55 mol) methyl-p-hydroxybenzoaat, 43,28 g van een 50 %'s oplossing in water van natriumhydroxide (0,54 mol NaOH), 112 ml dimethylsulfoxide en 120 ml toluen. Het verkregen mengsel werd gedurende zes uren onder stikstof op het kookpunt verhit om de gehele aanwezige hoeveelheid water door middel van azeotrope destillatie te verwijderen. Men liet het reactiemengsel vervolgens tot ongeveer 75°C afkoelen, waarna men 109 g (0,56 mol) 3-chloorpropyl-trimethoxysilaan druppelsgewijs onder roeren van het reactiemengsel toevoegde. Na het toevoegen werd het reactiemengsel gedurende ongeveer 16 uren op 115°C verhit, waarna men het reactiemengsel liet afkoelen en voor het verwijderen van vast materiaal filtreerde. De oplosmiddelen werden daarna onder een druk van ongeveer 15 mm kwik bij een temperatuur van ongeveer 60°C verwijderd. Vervolgens werd de druk tot 2 mm kwik verminderd, waarna het materiaal met een kookpunt van 230 - 235°C werd verzameld. Het gewicht van deze fractie kwam overeen met een opbrengst van 92 %, gebaseerd op de uitgangsmaterialen. Een analyse met behulp van dampfase-chromatografie gaf aan, dat de zuiverheid van het produkt groter dan 98 % was. De infrarode en NMR-spectra van het produkt waren verenigbaar met de voorgestelde structuur.

Voorbeeld VI

Bereiding van m-succinimidofenoxypyl-trimethoxysilaan

Een oplossing van 200 g barnsteenzuuranhydride, 218 g

8003863

m-aminofenol en één liter ijsazijn werd 16 uren op het kookpunt verhit in een reactor, welke voorzien was van een mechanisch aangedreven roerinrichting en een watergekoelde reflux-condensor. Het reactiemengsel stonde bij koeling tot kamertemperatuur. Het vaste produkt werd verpulverd, met water gewassen om het azijnzuur te verwijderen en vervolgens gedroogd. Het verkregen m-succinimidofenol (105,1 g; 0,55 mol) werd samen met 43,28 g van een 50 %'s oplossing in water van natriumhydroxide, 112 ml dimethylsulfoxide en 120 ml tolueen in een reactor gebracht, welke van een stikstoftoevoerbuis, een watergekoelde reflux-condensor en een Dean-Stark-trap was voorzien. Het verkregen mengsel werd gedurende zes uren onder stikstof op het kookpunt verhit om de gehele aanwezige hoeveelheid water door middel van azeotrope destillatie te verwijderen. Men liet het reactiemengsel vervolgens tot ongeveer 75°C afkoelen, waarna men 109 g (0,56 mol) 3-chloorpropyl-trimethoxysilaan druppelsgewijs onder roeren van het reactiemengsel toevoegde. Na het toevoegen werd het reactiemengsel gedurende 16 uren op 115°C verhit, waarna men het reactiemengsel liet afkoelen en voor het verwijderen van vast materiaal filtreerde. De oplosmiddelen werden daarna onder een druk van ongeveer 15 mm kwik bij een temperatuur van ongeveer 60°C verwijderd. Vervolgens werd de druk tot 0,5 mm kwik verminderd, waarna het materiaal met een kookpunt van 228°C werd verzameld. Een analyse met behulp van dampfase-chromatografie gaf aan, dat de zuiverheid van het produkt, een witte vaste stof, meer dan 98 % bedroeg. De infrarode en NMR-spectra van het produkt waren verenigbaar met de voorgestelde structuur.

C o n c l u s i e s

1. Silanen, g e k e n m e r k t d o o r de formule 1
of 2, waarin
 R^1 een groep met de formule $-NH_2$, $-NR^8H$, $-NR_2^8$, een groep
5 met de formule 3, een groep met de formule $-CHO$, $-CN$, $-COR^8$,
 $-COOR^8$, een chloor-, broom- of jodiumatoom, een groep met
de formule 4, 5, 6, $-SO_2R^8$, $-SOR^8$, $-NO_2$ en een alkenylgroep
met 2 - 5 koolstofatomen,
 R^2 een alkyl-, alkoxy- of thioalkoxygroep met 1 - 12 kool-
10 stofatomen,
 R^3 een chloor-, broom- of jodiumatoom of een groep met de
formule $-COOR^8$, $-CN$, $-NH_2$, $-NR^8H$, $-NR_2^8$, een groep met de
formule 7 of 8,
 R^4 een alkylgroep met 1 - 12 koolstofatomen,
15 R^5 een methyleen- of alkyleengroep met 3 - 12 koolstofato-
men,
 R^6 en R^7 onafhankelijk van elkaar een alkyl-, cyaanalkyl-,
alkenyl-, cycloalkyl-, aryl-, alkaryl- of aralkylgroep voor-
stellen, waarin elke alkylgroep 1 - 12 koolstofatomen bevat,
20 R^8 een alkyl-, cycloalkyl-, aryl-, alkaryl- of aralkylgroep
voorstelt, waarin elke alkylgroep 1 - 12 koolstofatomen be-
vat,
 R^9 een groep met de formule 9, een groep met de formule
 $-CH=CH-$, een groep met de formule 10 of 11, waarin R^{11} en
25 R^{13} onafhankelijk van elkaar een waterstof-, chloor-, broom-
of jodiumatoom of een alkylgroep met 1 - 12 koolstofatomen
voorstellen, en
 R^{12} en R^{14} onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom of
een alkylgroep met 1 - 12 koolstofatomen voorstellen,
30 Z een zuurstof-, zwavelatoom of een groep met de formule 12
of 13 voorstelt,
m een geheel getal van 1 - 5 is waaronder de waarden 1, 2
en 3,
n de waarde 0, 1 of 2 voorstelt,
35 p de waarde 2 of 3 voorstelt,
q de waarde 1, 2 of 3 voorstelt, en
t de waarde 0 of 1 voorstelt, met dien verstande, dat
a) wanneer m 2 is, één of beide symbolen R^1 een groep met
de formule $-NH_2$, $-NR^8H$, $-NR_2^8$; de groepen met de formule 6,
40 14, 3 en 4 of een groep met de formule $-COOR^8$ voorstellen

8003863

- en elk resterend symbool R^1 een cyaangroep, een chloor-, broom- of jodiumatoom of een nitrogroep voorstelt,
- b) wanneer m 3 is R^1 een groep met de formule $-NH_2$, $-NR^8H$, $-NR_2^8$ of een groep met de formule 3 voorstelt en de twee
- 5 resterende symbolen R^1 een chloor-, broom- of jodiumatoom voorstellen,
- c) wanneer m 4 of 5 is, R^1 een chloor-, broom- of jodiumatoom voorstelt,
- d) n de waarde 1 of 2 bezit wanneer m 1 is en R^1 een groep
- 10 met de formule $-NH_2$ of $-NO_2$ voorstelt,
- e) de som van m en n gelijk of minder dan 5 is, en
- f) wanneer p 3 is, R^1 een groep met de formule 3, een groep met de formule $-COOR^8$, een groep met de formule 4, 5 of 6 voorstelt, R^2 een alkylgroep voorstelt en R^6 en R^7 onafhan-
- 15 kelijk van elkaar een cyaanalkyl- of alkenylgroep voorstellen en Z een groep met de formule 12 of 13 voorstelt.
2. Silanen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat R^1 een groep met de formule $-NH_2$, $-NR_2^8$ of $-CHO$ voorstelt.
- 20 3. Silanen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat R^5 een propyleengroep voorstelt.
4. Silanen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat R^6 en R^7 een alkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen voorstellen.
- 25 5. Silanen volgens conclusie 1 t/m 4, met het kenmerk, dat R^6 en R^7 een methylgroep voorstellen.
6. Silanen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat n de waarden 0 of 1 bezit.
7. Silanen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat n de waarde 1 bezit en R^2 een methylgroep voor-
- 30 stelt.
8. Silanen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat R^1 een CH_3COO -groep voorstelt en m de waarde 2 en n de waarde 0 bezitten.
- 35 9. Werkwijze voor het bereiden van silanen, met het kenmerk, dat men op op zichzelf bekende wijze silanen met de formule 1 of 2 bereidt, waarin de substituenten de in de voorgaande conclusies aangegeven betekenissen hebben.
- 40 10. Werkwijze voor het bereiden van silanen, met

8003863

h e t k e n m e r k, dat men silanen met de formule 1 of
2 bereidt, waarin de substituenten de in de voorgaande con-
clusies aangegeven betekenissen hebben, doordat men nage-
noeg equimolaire hoeveelheden van een watervrij alkalimetaal-
5 of aardalkalimetaalzout van een verbinding met de formule
16 of 17 met een halogeenalkylsilaan met de formule 15 om-
zet, waarin M een alkalimetaal voorstelt en X een chloor-,
broom- of jodiumatoom voorstelt en men de reactie van het
bovengenoemde alkalimetaal- of aardalkalimetaalzout van de
10 bovengenoemde verbinding en het silaan uitvoert onder nage-
noeg watervrije omstandigheden bij een temperatuur van ka-
mertemperatuur tot 200°C in een vloeibaar reactiemilieu,
dat tenminste gedeeltelijk bestaat uit tenminste een dipolaire
aprotische vloeistof, waarbij het resterende deel van
15 het bovengenoemde vloeibare reactiemilieu in hoofdzaak be-
staat uit een vloeibare koolwaterstof met een kookpunt van
40 tot ongeveer 200°C , men het verkregen reactiemilieu op
een temperatuur van 40 tot 200°C houdt gedurende een tijds-
periode, welke voldoende is om nagenoeg de alkalimetaalver-
20 binding en het silaan volledig in het gewenste functionele
fenoxyalkyl-, thiofenoxyalkyl- of pyridyloxyalkylsilaan om
te zetten en men het genoemde silaan wint door filtreren
van het reactiemilieu en het vloeibare reactiemilieu van
de vloeibare fase verdampt.

25 11. Werkwijze volgens conclusie 9 of 10, m e t h e t
k e n m e r k, dat R^1 een groep met de formule $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2^8$
of $-\text{CHO}$ voorstelt.

12. Werkwijze volgens conclusie 9 of 10, m e t h e t
k e n m e r k, dat R^5 een propyleengroep voorstelt.

30 13. Werkwijze volgens conclusie 9 of 10, m e t h e t
k e n m e r k, dat R^6 en R^7 een alkylgroep met 1 - 4 kool-
stofatomen voorstellen.

14. Werkwijze volgens conclusie 12, m e t h e t
k e n m e r k, dat R^6 en R^7 een methylgroep voorstellen.

35 15. Werkwijze volgens conclusie 9 of 10, m e t h e t
k e n m e r k, dat X een chlooratoom voorstelt.

16. Werkwijze volgens conclusie 9 of 10, m e t h e t
k e n m e r k, dat M een natriumatoom voorstelt.

17. Werkwijze volgens conclusie 9 of 10, m e t h e t
40 k e n m e r k, dat de dipolaire aprotische vloeistof di-

8003863

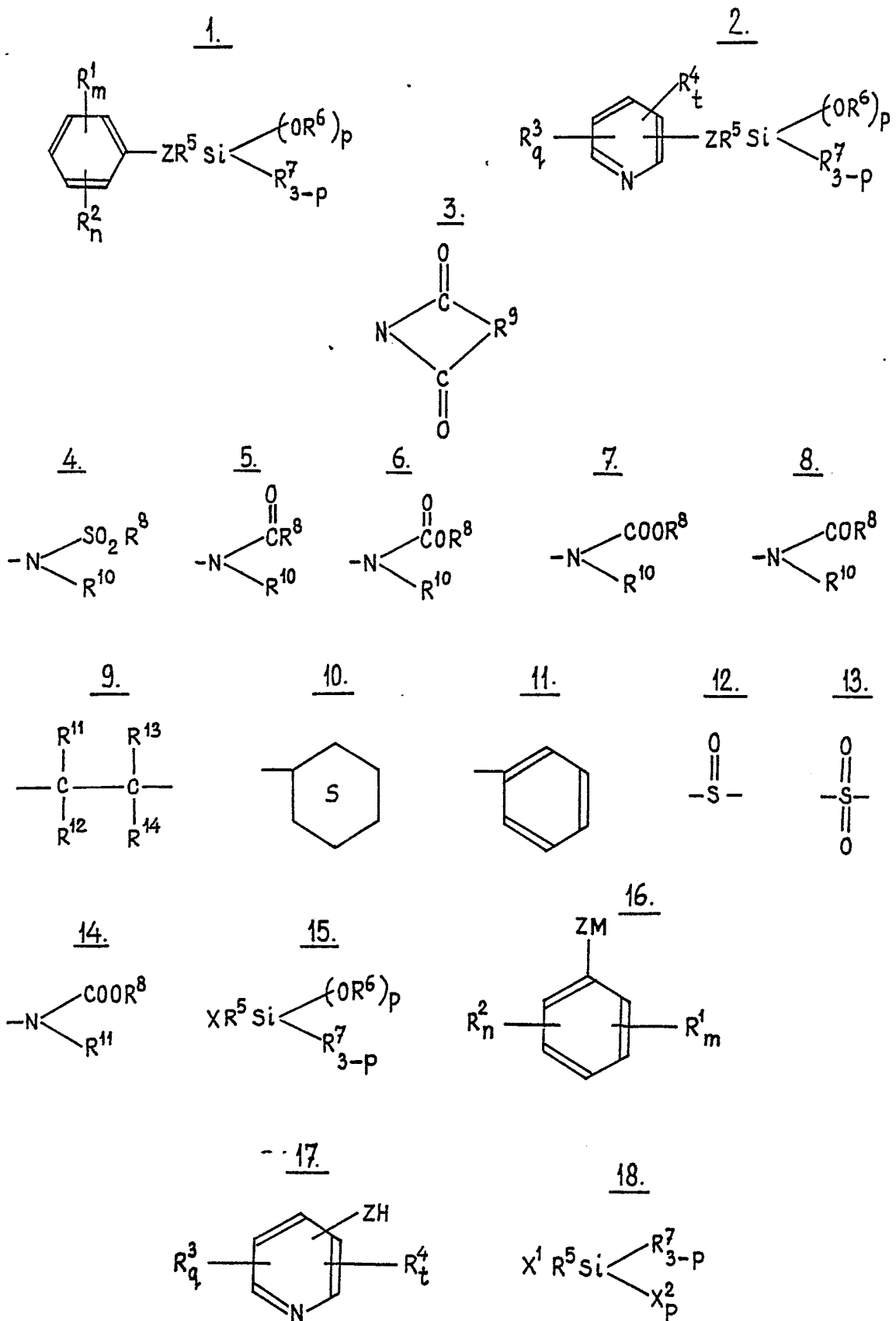
methylsulfoxide, N,N-dimethylformamide, tetramethylureum en/of hexamethylfosforamide is.

18. Werkwijze volgens conclusie 9 of 10, m e t h e t k e n m e r k, dat men de reactie tussen de alkalimetaal-
5 verbinding en het silaan onder een inerte atmosfeer uitvoert.

19. Werkwijze volgens conclusie 9 of 10, m e t h e t k e n m e r k, dat de dipolaire aprotische vloeistof
1 - 100 gew.% van het reactiemilieu vormt.

10 20. Werkwijze volgens conclusie 9 of 10, m e t h e t k e n m e r k, dat R^1 een CH_3COO -groep voorstelt en m de waarde 2 en n de waarde 0 bezitten.

8003863



8003863