



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(11) 900814

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 24.09.76 (21) 2402959/23-04

(23) Приоритет - (32) 24.09.75

(31) Р 2542534.7 (33) ФРГ

Опубликовано 23.01.82. Бюллетень № 3

Дата опубликования описания 23.01.82

(51) М. Кл.³

С 07 F 7/18

С 07 F 7/08

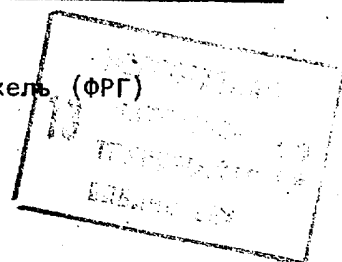
(53) УДК 547.245.
.07(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Ханс-Дитер Плетка (Австрия) и Рудольф Михель (ФРГ)

(71) Заявитель

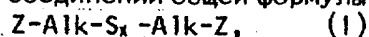
Иностранная фирма
"Дегусса, АГ Формальс Ресслер"
(ФРГ)



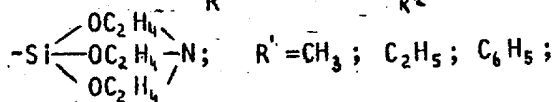
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1

Изобретение относится к кремний-органической химии, к улучшенному способу получения серосодержащих кремнийорганических соединений общей формулы



где $Z = -Si \begin{matrix} R^1 \\ R^2 \\ R^2 \end{matrix}$; $-Si \begin{matrix} R^2 \\ R^2 \\ R^2 \end{matrix}$ или



R^2 - алкоксил с прямой или разветвленной углеводородной цепью C_1-C_8 , циклоалкоксил C_5-C_8 или феноксигруппа;

Alk - алкилен C_1-C_5 ;

x - целое число от 2 до 5, которые находят применение в качестве добавок к полимерным материалам.

Известен способ получения указанных соединений путем взаимодействия меркаптоалкилсилана с элементарной серой [1].

Недостаток указанного способа - необходимость работы с меркаптосила-

2

ном, который относительно дорог и получается с плохим выходом.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является способ получения серосодержащих кремнийорганических соединений формулы I путем взаимодействия органосилана общей формулы $Z-Alk-hal$, где Z , Alk как указано выше, hal - галогид, с сульфидирующим агентом, а именно полисульфидом щелочного металла, в среде органического растворителя при температуре от комнатной до кипения реакционной смеси [2].

Недостаток указанного способа - необходимость работы с полисульфидами щелочных металлов, взятыми в виде растворов, концентрацию которых следует строго контролировать аналитическими методами, чтобы получать целевой продукт равномерный и однородный по составу, т.е. в указанном способе сложно поддерживать нужное соотношение реагентов.

25

Целью изобретения является упрощение процесса получения соединений формулы I.

Указанная цель достигается тем, что в качестве сульфидирующего агента используют смесь гидросульфида общей формулы $MeSH$, где Me - атом щелочного металла или ион аммония, и элементарной серы, взятых в мольном соотношении 1:0,5-2,0.

Элементарная сера предпочтительно используется в тонкоизмельченной форме, например в виде порошкообразной серы. Гидросульфид, для ускорения протекания реакции, предпочтительно используется в виде порошка. Реакция начинается уже при комнатной температуре, после введения в контакт компонентов реакции, и может протекать далее сама как экзотермическая реакция. Целесообразнее, для сокращения общего времени реакции, работать при повышенной или повышающейся температуре, которая может повышаться вплоть до температуры кипения используемого растворителя или смеси растворителей. Предпочтительно применение инертного органического растворителя с не слишком высокой точкой кипения, в котором полностью или частично могут растворяться используемые компоненты реакции. Такими растворителями являются, например, диоксан, диметилформамид, тетрагидрофуран и в особенности ацетон, а также спирты, в первую очередь первичные низшие алифатические или циклоалифатические спирты и их смеси.

Далее осуществляют взаимодействие в отсутствие воздуха воды (влаги), чтобы уменьшать или избегать образования побочных продуктов. Можно, например, работать в атмосфере сухого инертного газа, как азот, или в атмосфере благородного газа. Целесообразно использование сероводорода, образующегося при реакции с $MeSH$ и элементарной серой, в качестве инертного газа. Выделение сероводорода можно регулировать посредством изменения температуры. Гидросульфид можно прибавлять к смеси через простую газонепроницаемую емкость. Кроме того, возможно осуществление реакции при пониженном давлении (несколько повышенное давление равным образом не исключается).

К концу реакции выделение сероводорода уменьшается. Может быть выгодным известное время выдерживания после реакции. По окончании взаимодействия реакцию смесь при известных условиях охлаждают, отфильтровывают от выделившейся соли и затем органический растворитель удаляют предпочтительно путем отгонки, желательно при пониженном давлении. Образующиеся в качестве конечных продуктов кремнийорганические соединения при обычных условиях не могут перегоняться без разложения. Поэтому их собирают в отстойнике перегонки и в большинстве случаев применяют без дальнейшей очистки. Их можно использовать, например, в качестве ценных аппретур (прилипателей) или усиливающих присадок в каучуковых смесях, содержащих наполнители. Однако они также представляют собой ценные промежуточные продукты.

Пример 1. В трехгорлую колбу емкостью 10 л, снабженную мешалкой, внутренним термометром, обратным холодильником и устройством для подачи твердого вещества, помещают 2410 г 3-хлорпропилтриэтоксилана в 400 г этилового спирта и затем к приготовленной смеси прибавляют 480 г порошкообразной серы и 560 г гидросульфида натрия. Медленно начавшееся выделение сероводорода ускоряют посредством нагревания реакционной смеси до температуры ее кипения. После завершения реакции выделившийся в осадок хлористый натрий отфильтровывают и производят отгонку избыточного количества спирта. В результате получают практически с количественным выходом бис-(3-триэтоксипропил)-тетрасульфид. Соединение охарактеризовывали с помощью ЯМР- и ИК-спектра и по данным элементарного анализа.

Вычислено, вес. %: C 40,11; H 7,84;
Si 10,42;
S 23,65.

Найдено, вес. %: C 39,96; H 7,70;
Si 10,58; S 23,65.

Примеры 2-44. Аналогично примеру 1 получают другие органосиланы, исходные вещества для получения которых и данные анализа представлены в таблице. При этом реакционные компоненты применяют в указан-

ных стехиометрических количествах, а выход практически количественный.

П р и м е р 45. По аналогии с примером 1 сначала растворяют 3,62 кг хлорпропилтриэтоксисилана в 6 кг этилового спирта и затем прибавляют по частям 0,77 кг NH_4SH (полученного пропусканием сухого NH_3 и попеременно H_2S в безводный диэтиловый эфир при 0°C) и 0,72 кг порошкообразной серы. При этом происходит постепенное выделение H_2S , и реакционную смесь нагревают до кипения. После того, как реакция завершается, отфильтровывают от реакционной смеси выпавший в осадок хлористый аммоний и удаляют растворитель. Бис-(3-триэтоксисилилпропил)-тетрасульфид, получаемый практически с количественным выходом, по данным элементного анализа содержит, %: сера 23,31;

углерод 38,90; водород 7,7; кремний 10,31.

П р и м е р 46. Проводят синтез по примеру 45, но применяют 0,48 кг порошкообразной серы, получают аналогичный трисульфид силана примерно с равноценным выходом с аналитически определенным содержанием серы 8,73% (18,91%), углерода 42,54% (43,85%), водорода 8,05% (8,13%) и кремния 10,58% (10,81%).

Преимуществом предлагаемого способа по сравнению с известным является равномерно достигаемое значение серы в продукте способа, когда исходят из не содержащего способный гидролизоваться хлор этоксисилана (пример 1), так как стехиометрия реакции лучше контролируется и соблюдается.

Галогеналкилсилан, г	Растворитель, г	Сера, г	NaSH, г	Ф о р м у л а	Д а н н ы е а н а л и з а , в е с . %			
					C	H	Si	S
$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3Cl$ Этиловый 2410	спирт 4000	320	560	$[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3]_2S_2$	43,85	8,13	10,81	18,91
То же	То же	180	560	$[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3]_2S_2$	43,27	8,04	10,80	18,43
$(CH_3O)_3Si(CH_3)_3Cl$ Метиловый 1925	спирт 4000	480	560	$[(CH_3O)_3Si(CH_3)_3]_2S_4$	45,54	8,91	11,83	13,48
То же	То же	320	560	$[(CH_3O)_3Si(CH_2)_3]_2S_3$	31,65	6,68	12,56	27,44
$(CH_2O)_3Si(CH_2)_3Cl$ Этиловый 2265	спирт 4000	480	560	$[(CH_2O)_3Si(CH_2)_3]_2S_4$	45,30	8,72	11,61	13,97
То же	То же	320	560	$[(CH_2O)_3Si(CH_2)_3]_2S_3$	31,70	6,60	12,34	28,21
$(CH_2O)_3Si(CH_2)_3Cl$ Метиловый 1925	спирт 4000	480	560	$[(CH_2O)_3Si(CH_2)_3]_2S_4$	34,12	7,11	13,29	22,76
То же	То же	320	560	$[(CH_2O)_3Si(CH_2)_3]_2S_3$	34,29	7,19	13,16	23,03
$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3Cl$ Этиловый 2410	спирт 4000	320	560	$[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3]_2S_2$	36,90	7,68	14,37	16,42
То же	То же	180	560	$[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3]_2S_2$	36,24	7,53	14,53	16,83
$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2Cl$ Этиловый 2265	спирт 4000	480	560	$[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2]_2S_4$	37,62	7,49	11,00	25,11
То же	То же	320	560	$[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2]_2S_3$	36,90	7,12	10,67	25,88
$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2Cl$ Этиловый 2265	спирт 4000	480	560	$[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2]_2S_4$	40,13	7,99	11,73	20,09
То же	То же	320	560	$[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2]_2S_3$	39,78	7,73	11,92	20,36

900814

7

8

Галогеналкилсилан, г	Растворитель, г	Сера, г	NaSH, г	Ф о р м у л а	Д а н н ы е а н а л и з а, в е с . %			
					C	H	Si	S
-"-	-"-	180	560	$[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2]_2S_2$	43,01	8,57	12,56	14,35
					42,54	8,39	12,34	14,82
$(CH_3O)_3Si(CH_2)_2Cl$ 1785	Метиловый спирт 4000	480	560	$[(CH_3O)_3Si(CH_2)_2]_2S_4$	28,14	6,14	13,16	30,05
					27,76	6,09	13,25	29,34
$(CH_3O)_3Si(CH_2)_2Cl$ 1785	Метиловый спирт 4000	320	560	$[(CH_3O)_3Si(CH_2)_2]_2S_3$	30,43	6,64	14,23	24,37
То же	То же	180	560	$[(CH_3O)_3Si(CH_2)_2]_2S_2$	33,12	7,23	15,49	17,68
$(C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3Cl$ 2825	Изопропанол 4000	480	560	$[(i-C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_4$	46,26	8,73	9,01	20,58
					45,83	8,63	9,27	20,17
То же	То же	320	560	$[(i-C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_3$	48,77	9,21	9,50	16,72
					48,42	9,12	9,57	16,41
-"-	-"-	180	560	$[(i-C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_2$	51,56	9,74	10,05	11,47
					51,13	9,49	10,62	11,82
$(C_3H_7O)_3Si(CH_2)_2Cl$ 2685	Изопропанол 4000	480	560	$[(i-C_3H_7O)_3Si(CH_2)_2]_2S_4$	44,41	8,47	9,43	21,55
					44,30	8,29	9,60	21,22

900814

10

Продолжение таблицы

Галогеналкилсилан, г	Растворитель, г	Сера, г	NaSH, г	Ф о р м у л а	Д а н н ы е а н а л и з а, вес. %			
					C	H	Si	S
То же	То же	320	560	$[(\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3 \text{ Si } (\text{CH}_2)_2]_2 \text{ S}_3$	46,93	8,95	9,98	17,08
					46,38	8,75	9,90	17,79
		180	560	$[(\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3 \text{ Si } (\text{CH}_2)_2]_2 \text{ S}_2$	49,77	9,49	10,58	12,07
					49,46	9,31	10,73	12,80
$(\text{CH}_3\text{O})_3 \text{ Si } (\text{CH}_2)_4 \text{ Cl}$ Метиловый спирт 4000		320	560	$[(\text{CH}_3\text{O})_3 \text{ Si } (\text{CH}_2)_4]_2 \text{ S}_3$	37,30	7,60	12,46	21,34
					37,00	7,35	12,18	21,22
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3 \text{ Si } (\text{CH}_2)_4 \text{ Cl}$ Этиловый спирт 4000		320	560	$[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3 \text{ Si } (\text{CH}_2)_4]_2 \text{ S}_3$	44,91	8,67	10,50	17,98
					44,38	8,41	10,33	17,46
$(\text{CH}_3\text{O})_3 \text{ Si } (\text{CH}_2)_4 \text{ Cl}$ Метиловый спирт 4000		480	560	$[(\text{CH}_3\text{O})_3 \text{ Si } (\text{CH}_2)_4]_2 \text{ S}_4$	34,83	7,10	11,63	26,56
					34,44	7,02	11,31	26,32
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3 \text{ Si } (\text{CH}_2)_4 \text{ Cl}$ Этиловый спирт 4000		480	560	$[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3 \text{ Si } (\text{CH}_2)_4]_2 \text{ S}_4$	42,37	8,18	9,91	22,62
$(\text{CH}_3\text{O})_3 \text{ Si } \text{CH}_2\text{CH}_2 \text{CH}(\text{CH}_3) \text{ Cl}$ 2065	Метиловый спирт 4000*	320	560	$[(\text{CH}_3\text{O})_3 \text{ Si } \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}]_2 \text{ S}_3$ $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	37,30	7,60	12,46	21,34
					37,12	7,51	12,40	21,25

900814

12

11

Продолжение таблицы

Галогеналкилсилан, г	Растворитель, г	Сера, г	NaSH, г	Ф о р м у л а	Д а н н ы е а н а л и з а, в е с . %			
					C	H	Si	S
$(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2CH(CH_3)Cl$ 2485	Этиловый спирт 4000	320	560	$[(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2CH(CH_3)]_2S_3$	44,91	8,67	10,50	7,98
					44,20	8,37	10,28	17,33
$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH(CH_3)Cl$ 2065	Метиловый спирт 4000	480	560	$[(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH(CH_3)]_2S_4$	34,83	7,10	11,63	26,56
					34,60	7,00	11,51	26,37
$(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2CH(CH_3)Cl$ 2485	Этиловый спирт 4000	480	560	$[(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2CH(CH_3)]_2S_4$	42,37	8,18	9,91	22,62
					42,18	8,05	9,68	22,28
$(C_6H_5)(CH_3O)_2SiC_3H_6Cl$ 2405	Метиловый спирт 4000	320	560	$[(C_6H_5)(CH_3O)_2SiC_3H_6]_2S_3$	51,32	6,66	10,91	18,68
					50,91	6,42	10,58	18,39
$(C_2H_5O)_2(C_6H_5)SiC_3H_6Cl$ 2685	Этиловый спирт 4000	320	560	$[(C_6H_5)(C_2H_5O)_2SiC_3H_6]_2S_3$	54,69	7,41	9,84	16,85
					54,42	7,30	9,66	16,77
$(CH_3O)_2(C_6H_5)SiC_3H_6Cl$ 2405	Метиловый спирт 4000	480	560	$[(C_6H_5)(CH_3O)_2SiC_3H_6]_2S_4$	48,31	6,27	10,27	23,45
					48,07	6,11	10,08	23,27

900814

Продолжение таблицы

Галогеналкилсилан, г	Растворитель, г	Сера, г	NaSH, г	Ф о р м у л а	Д а н н ы е а н а л и з а, вес. %			
					C	H	Si	S
$(C_2H_5O)_2(C_6H_5)Si$ C_3H_6Cl 2685	Этиловый спирт 4000	480	560	$[(C_6H_5)(C_2H_5O)_2SiC_3H_6]_2 S_4$	51,78	7,02	9,31	21,27
$(CH_3)(CH_3O)_2Si$ C_3H_6Cl 1785	Метиловый спирт 4000	320	560	$[(CH_3)(CH_3O)_2SiC_3H_6]_2 S_3$	51,22	6,83	9,18	20,91
$(C_2H_5O)_2(CH_3)Si$ C_3H_6Cl 2065	Метиловый спирт 4000	320	560	$[(CH_3)(C_2H_5O)_2SiC_3H_6]_2 S_3$	36,89	7,74	14,38	24,62
$(CH_3O)_2(CH_3)Si$ C_3H_6Cl 1785	Метиловый спирт 4000	480	560	$[(CH_3)(CH_3O)_2SiC_3H_6]_2 S_4$	36,51	7,61	14,19	24,48
$(C_2H_5O)_2(CH_3)Si$ C_3H_6Cl 2065	Метиловый спирт 4000	320	560	$[(CH_3)(C_2H_5O)_2SiC_3H_6]_2 S_3$	43,01	8,57	12,57	21,53
$(CH_3O)_2(CH_3)Si$ C_3H_6Cl 1785	Метиловый спирт 4000	480	560	$[(CH_3)(CH_3O)_2SiC_3H_6]_2 S_4$	42,88	8,41	12,44	21,38
$(C_2H_5O)_2(CH_3)Si$ ClC_3H_6 2065	Этиловый спирт 4000	480	560	$[(CH_3)(C_2H_5O)_2SiC_3H_6]_2 S_4$	34,09	7,15	13,29	30,34
$(C_2H_5O)_2(CH_3)Si$ ClC_3H_6 2065	Этиловый спирт 4000	480	560	$[(CH_3)(C_2H_5O)_2SiC_3H_6]_2 S_4$	33,90	7,08	13,11	30,00
$(C_4H_9O)_3SiC_3H_6Cl$ 3245	Бутиловый спирт 5000	320	560	$[(C_4H_9O)_3SiC_3H_6]_2 S_3$	40,13	8,00	11,73	26,78
То же	То же	480	560	$[(C_4H_9O)_3SiC_3H_6]_2 S_4$	40,00	7,91	11,59	26,62
То же	То же	480	560	$[(C_4H_9O)_3SiC_3H_6]_2 S_4$	53,37	9,85	8,32	14,25
То же	То же	480	560	$[(C_4H_9O)_3SiC_3H_6]_2 S_4$	53,11	9,71	8,22	14,14
То же	То же	480	560	$[(C_4H_9O)_3SiC_3H_6]_2 S_4$	50,95	9,41	7,94	18,13
То же	То же	480	560	$[(C_4H_9O)_3SiC_3H_6]_2 S_4$	50,66	9,28	7,77	18,05

900814

16

Галогеналкилсилан, г	Растворитель, г	Сера, г	NaSH, г	Формула	Данные анализа, вес. %			
					C	H	Si	S
$(C_6H_5O)_3SiC_3H_6Cl$ 4025	Циклогексанол 6000	320	560	$[(C_6H_5O)_3SiC_3H_6]_2S_3$	60,23	10,11	6,71	11,49
					59,12	10,00	6,58	11,33
$(C_6H_5O)_3SiC_3H_6Cl$ 4025	Циклогексанол 6000	480	560	$[(C_6H_5O)_3SiC_3H_6]_2S_4$	58,01	9,74	6,46	14,75
					57,66	9,61	6,30	14,50
$(C_6H_5O)_3SiC_3H_6Cl$ 3845	Фенол 5500	320	560	$[(C_6H_5O)_3SiC_3H_6]_2S_3$	63,44	5,32	7,06	12,10
					63,00	5,21	7,00	11,94
То же	То же	480	560	$[(C_6H_5O)_3SiC_3H_6]_2S_4$	60,98	5,12	6,79	15,50
					60,11	5,00	6,61	15,28
$(CH_3O)_3Si(CH_2)_3Cl$ 1925	Метиловый спирт 4000	640	560	$[(CH_3O)_3Si(CH_2)_3]_2S_5$	29,61	6,21	11,63	32,95
					29,03	6,18	11,47	33,27
$(C_8H_{17}O)_3SiC_3H_6Cl$ 1425	Октанол 6000	480	560	$[(C_8H_{17}O)_3SiC_3H_6]_2S_4$	62,13	11,01	5,38	12,29
					60,03	10,68	5,22	11,92

900814

18

Продолжение таблицы

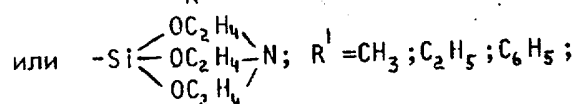
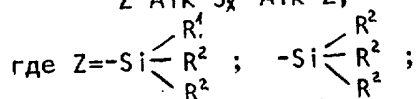
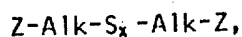
Галогеналкилсилан, г	Растворитель, г	Сера, г	NaSH, г	Ф о р м у л а	Д а н н ы е а н а л и з а, в е с. %			
					C	H	Si	S
$N(CH_2CH_2O)_3$ Si C_3H_6Cl Ацетон 2515		320	560	$[N(CH_2CH_2O)_3 Si C_3H_6]_2 S_3$	53,54	5,39	8,35	14,29
То же	То же	480	500	$[N(CH_2CH_2O)_3 Si C_3H_6]_2 S_4$	52,47	5,28	8,17	14,01
					51,11	5,15	7,97	18,19
					50,08	5,04	7,37	17,85

900814

П р и м е ч а н и е . В графах 6-9 верхнее значение - вычислено, нижнее - найдено.

Формула изобретения

Способ получения серосодержащих кремнийорганических соединений общей формулы I



R^2 - алкоксил с прямой или разветвленной углеводородной цепью C_1-C_8 , циклоалкоксил C_5-C_8 или феноксигруппа;

Alk - алкилен C_1-C_5 ;

x - целое число от 2 до 5,

путем взаимодействия органосилана общей формулы $Z-Alk-hal$, где Z и Alk как указано выше, hal - галоид, с сульфидирующим агентом в среде органического растворителя при температуре от комнатной до кипения реакционной смеси, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса, в качестве сульфидирующего агента используют смесь гидросульфида общей формулы $MeSH$, где Me - атом щелочного металла или ион аммония, и элементарной серы, взятых в мольном соотношении 1:0,5-2,0.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Патент Франции № 2260585

кл. С 07 F 7/08, опублик. 1975.

2. Патент США № 3842111,

кл. 260-448,2, опублик. 1974 (прототип).

Составитель О. Минаева

Редактор И. Николайчук Техред Ж. Кастелевич

Корректор М. Пожо

Заказ 12220/77

Тираж 389

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4