



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

228499

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 F 7/12

(22) Přihlášeno 28 07 82

(21) (PV 5697-82)

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 07 86

(75)

Autor vynálezu

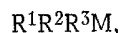
ČAPKA MARTIN ing. CSc., CZAKOVÁ MARIE ing., PRAHA

(54) Způsob výroby (3-brompropyl)trichlorsilanu a (3-brompropyl)metyldichlorsilanu

1

2

Vynález se týká způsobu výroby (3-brompropyl)trichlorsilanu a (3-brompropyl)metyldichlorsilanu adicí trichlorsilanu a metyldichlorsilanu k allylbromidu za katalýzy kyseliny chlorplatičité v přítomnosti ligandu obecného vzorce



kde R^1 představuje alkylovou C_1 až C_{10} skupinu, nebo arylovou C_6 až C_{10} skupinu nebo cyklohexyl a R^2 , R^3 atom vodíku nebo R^1 , M představuje atom dusíku nebo fosforu. Reakce se provádí v přítomnosti organokřemičitého kokatalyzátoru obecného vzorce



kde R^4 představuje alkylovou nebo cykloalkylovou až C_{10} skupinu, arylovou C_6 až C_{10} skupinu, nebo alkoxylovou C_1 až C_5 skupinu a R^5 , R^6 atom vodíku nebo R^4 . Po izolaci nepolymerních výchozích a konečných látek se katalytický systém použije opětně v následující vsádce.

Vzniklé (3-brompropyl) substituované organokřemičité silany slouží především jako meziproducty pro přípravu spojovacích prostředků mezi organickými a anorganickými látkami a jako suroviny pro přípravu některých karbofunkčních polysiloxanů.

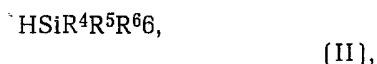
Vynález se týká způsobu výroby (3-brompropyl)trichlorsilanu a (3-brompropyl)metyldichlorsilanu adicí trichlorsilanu a metyldichlorsilanu na allylbromid v přítomnosti kyseliny chloroplatické, ligandu obsahujícího dusík nebo fosfor a alkyl- nebo arylsubstituovaného organokřemičitého kokatalyzátoru.

Je známo, že hydrosilylace allylbromidu trichlorsilanem nebo dichlormetylsilanem probíhá obtížně v důsledku snadné dehalogenace allylbromidu za vzniku propenu a bromtrichlorsilanu, případně bromdichlormetylsilanu. Tato nežádoucí reakce je obvykle potlačována velmi pomalým přidáváním trichlorsilanu k allylbromidu, k dokončení jedné vsádky je tak zapotřebí 72 hodin [J. Amer. Chem. Soc., 89, 1144 (1967)] a přes toto uspořádání výtěžky (3-brompropyl)trichlorsilanu nepřesahují 60 %.

Způsob provedení podle vynálezu tyto nedostatky odstraňuje, neboť zvyšuje výtěžky žádaných (3-bromalkyl)substituovaných organokřemičitých sloučenin za podstatného zkrácení reakční doby. Bylo nalezeno, že (3-brompropyl)trichlorsilan a (3-brompropyl)metyldichlorsilan lze vyrábět adicí trichlorsilanu nebo metyldichlorsilanu na allylbromid za katalýzy kyselinou chloroplatickou v přítomnosti ligandu obecného vzorce I



kde R^1 představuje alkylovou C_1 až C_{10} skupinu, nebo arylovou C_6 až C_{10} skupinu nebo cyklohexyl a R^2 , R^3 atom vodíku nebo R^1 , M představuje atom dusíku nebo fosforu, přičemž se reakce provádí v přítomnosti organokřemičitého kokatalyzátoru obecného vzorce II



kde R^4 představuje alkylovou nebo cykloalkylovou až C_{10} skupinu, arylovou C_6 až C_{10} skupinu nebo alkoxylovou 1_1 až C_5 skupinu, R^5 , R^6 atom vodíku nebo R^4 .

Adicí lze rovněž provést tak, že po izolaci nepolymerních konečných a výchozích látek se použije katalytický systém znovu v následující vsádce.

Poměr reaktantů se řídí stechiometrií reakce. Ačkoliv je výhodné použít ekvimolární směs allylbromidu a silanu, lze pracovat i s přebytkem jednoho z reaktantů. Kyselina chloroplatická sloužící jako katalyzátor je používána v mol. poměru k alkylbromidu v rozmezí $1:10^4$ až $1:10^6$, obvykle bývá používána ve formě izopropanolového roztoku, lze však použít i jiné rozpouštědlo. Vzájemný molární poměr kyseliny chloroplatické a ligandu je výhodně $1:10$ až $10:1$. Vzájemný mol. poměr kyseliny chloroplatické a alkyl- nebo arylsubstituovaného or-

ganokřemičitého kokatalyzátoru je výhodně $1:1$ až $1:1000$.

Popisovanou reakci lze popřípadě provést v přítomnosti rozpouštědla, za normálního tlaku, nebo při teplotě par reakčních komponent, nebo i zvýšeném počátečním tlaku dosahovaném přidávkem inertního plynu.

Vzniklé (3-brompropyl)substituované organokřemičité silany slouží především jako meziprodukty pro přípravu spojovacích prostředků mezi organickými a anorganickými látkami a jako suroviny pro přípravu některých karbofunkčních polysiloxanů.

Dále uvedené příklady dokreslují způsob výroby podle vynálezu, aniž by jej vymezovaly nebo omezovaly. Navážky reakčních komponent jsou uvedeny v molárních dílech.

Příklad 1

Do míchané reakční nádoby bylo vloženo 0,02 dílu kyseliny chloroplatické ve formě 0,1 M roztoku v izopropanolu, 0,02 dílu triethylaminu ve formě 0,01 M roztoku v toluenu a 1 díl difenylsilanu. Po zahřátí katalytického roztoku na 70°C bylo k němu během 2 h přikapána směs 650 dílů allylbromidu a 700 dílů trichlorsilanu. Reakce proběhla bez indukční periody a po skončením přikapávání byla reakční směs udržována ještě 2 h v mírném varu. Po jejím zchladnutí byl pomocí plynové chromatografie zjištěn výtěžek 72 % (3-brompropyl)trichlorsilanu.

Příklad 2

Z reakční směsi připravené podle příkladu 1 byly oddestilovány níževroucí látky a (3-brompropyl)trichlorsilan a zbylý katalytický roztok byl použit v další vsádce provedené podle příkladu 1, po jejím provedení byl zjištěn 70% výtěžek (3-brompropyl)trichlorsilanu.

Příklad 3

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo trichlorsilanu byl použit metyldichlorsilan. V reakční směsi byl zjištěn (3-brompropyl)metyldichlorsilan ve výtěžku 68 %.

Příklad 4 a 5

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo triethylaminu byly použity další typy ligandů. Výtěžky (3-brompropyl)trichlorsilanu jsou uvedeny v tabulce:

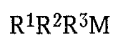
Příklad	Ligand	Výtěžek
4	metyldecylamin	74 %
5	difenylnaftylfosfin	67 %
5a	cyklohexylamin	% 89

Příklad 6 až 9

Příklad	Kokatalyzátor	Výtěžek
6	dimethyldecylsilan	65 %
7	fenylnaftylsilan	73 %
8	triethoxysilan	60 %
9	tripentoxysilan	61 %

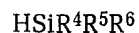
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby (3-brompropyl)trichlor-silanu a (3-brompropyl)methyldichlorsilanu adicí trichlorsilanu a methyldichlorsilanu k allylbromidu za katalýzy kyselinou chloroplatičitou v přítomnosti ligandu obecného vzorce I



(I),

kde R^1 představuje alkylovou C_1 až C_{10} skupinu, nebo arylovou C_6 až C_{10} skupinu nebo cyklohexyl a R^2 , R^3 atom vodíku nebo R^1 , M představuje atom dusíku nebo fosforu, vyznačený tím, že se reakce provádí v přítomnosti organokřemičitého kokatalyzátoru obecného vzorce II



(II),

kde R^4 představuje alkylovou nebo cykloalkylovou až C_{10} skupinu, arylovou C_6 až C_{10} skupinu nebo alkoxylovou C_1 až C_5 skupinu a R^5 , R^6 atom vodíku nebo R^4 .

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se po izolaci nepolymerních výchozích a konečných látek použije katalytický systém opětovně v následující vsádce.