



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 735595

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 25.04.77 (21) 2478088/23-04

(51) М. Кл.²

с присоединением заявки № -

С 07 F 7/10

(23) Приоритет -

Опубликовано 25.05.80. Бюллетень № 19

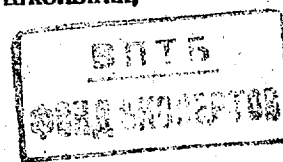
(53) УДК 547.245.
.07(088.8)

Дата опубликования описания 28.05.80

(72) Авторы
изобретения

Е. А. Чернышев, Г. К. И. Магомедов, О. В. Школьник,
В. Г. Сыркин и З. В. Бедрякова

(71) Заявитель



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИЭТОКСИСИЛИЛАМИНОВ

1

Изобретение относится к получению триэтоксисилиламинов, которые могут быть использованы для холодного отверждения резин.

Известен способ получения триэтоксисилиланилина взаимодействием хлоранилина с магнием и тетраэтоксисиланом в пять стадий [1].

Однако этот способ многостадийен, выход целевого продукта составляет 30-40%, конечный продукт загрязнен побочными продуктами.

Известен также способ получения кремнийорганических аминов взаимодействием триметилхлорсилана с этиламином с выходом продукта силилирования 25-30% или путем взаимодействия первичного амина с триалкил- или триарилсиланами в присутствии каталитических количеств гидридов металлов [2].

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому способу является способ получения триэтоксисилиламинов путем взаимодействия этоксисодержащего

2

силана, а именно, триэтоксихлорсилана с амином в среде органического растворителя. Процесс сопровождается выделением тепла и требует охлаждения [3].

Недостаток данного способа - низкий выход целевого продукта.

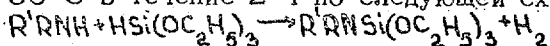
Цель изобретения - увеличение выхода целевого продукта.

Указанная цель достигается за счет того, что этоксисодержащий силан, а именно триэтоксигидридсилан подвергают взаимодействию с амином в присутствии карбонила металла подгруппы кобальта, желативно, при температуре 20-50°C.

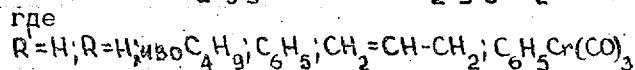
Отличительным признаком описываемого способа является использование в качестве этоксисодержащего силана триэтоксигидридсилана и проведение процесса в присутствии карбонила металла подгруппы кобальта.

Способ получения триэтоксисилиламинов осуществляют при температуре 20 -

50°C в течение 2 ч по следующей схеме:



где

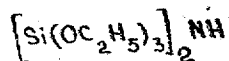


Выход целевого продукта достигает 80-99%.

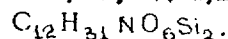
Пример 1. Для получения 1,1,1,3,3,3-гексаэтоксидисилазана реакцию проводят в колонне (д = 1 м, Н = 20 мм), снабженной стеклянными кольцами д = 8 мм и обратным углекислотным холодильником. В колонку загружают 328 г (2 моль) триэтоксисилана. Снизу колонны подают аммиак со скоростью 2 л/ч. Процесс проводят в течение 5 ч при комнатной температуре в присутствии 3,5 г (1% от веса реагентов) катализатора - карбонила кобальта.

Реакционную смесь затем перегоняют и выделяют целевой продукт. Выделено 318,5 г 1,1,1,3,3,3-гексаэтоксидисилазана - бесцветная жидкость с т. кип. 110-112°C/8 мм рт.ст., $n_D^{20} = 1,4060$. Выход 91%.

Структурная формула:



Найдено, %: С 42,81; Н 9,31;
Si 16,93; N 4,27.

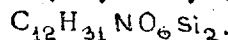


Вычислено, %: С 42,22; Н 9,09;
Si 16,42; N 4,1.

Пример 2.

Аналогично примеру 1 из 328 г (2 моль) триэтоксисилана, 10 л аммиака и 0,35 г (0,1% от веса реагента) $Rh_4(CO)_{12}$ получают 345,5 г 1,1,1,3,3,3-гексаэтоксидисилазана - бесцветная жидкость с т. кип. 110-112°C/8 мм рт.ст., $n_D^{20} = 1,4060$. Выход 99%.

Найдено, %: С 42,81; Н 9,31;
Si 16,83; N 4,27.



Вычислено, %: С 42,22; Н 9,09;
Si 16,42; N 4,1.

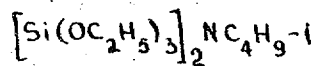
Пример 3. Аналогично примеру 1 из 328 г (2 моль) триэтоксисилиламина, 10 л аммиака и 0,35 г (0,1% от веса реагентов) $Jr_4(CO)_{12}$ получают 340 г 1,1,1,3,3,3-гексаэтоксидисилазана - бесцветная жидкость с т. кип. 110-112°C/8 мм рт.ст., $n_D^{20} = 1,4060$. Выход 98%.

Найдено, %: С 42,81; Н 9,31;
Si 16,83; N 4,27.

Вычислено, %: С 42,22; Н 9,09;
Si 16,42; N 4,1.

Пример 4. Для получения N,N-ди(триэтоксисил)л-N-изобутиламина в

трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 16,4 г (0,1 моль) триэтоксисилана 3,7 г (0,05 моль) изобутиламина и 0,20 г $Co_2(CO)_8$ (1% от веса реагентов). Смесь нагревают при перемешивании в течение 2 ч при 30-50°C, затем охлаждают и перегоняют. Выделено 17,22 г N,N-ди(триэтоксисил)л-N-изобутиламина - желтоватая жидкость с т. кип. 120-125°C/1 мм рт.ст., $n_D^{20} = 1,4075$. Выход 82%. Структурная формула:



Найдено, %: С 48,62; Н 9,415;
Si 14,93; N 2,81.

Вычислено, %: С 48,36; Н 9,83;
Si 14,32; N 3,24.

Пример 5. Аналогично примеру 4 из 16,4 г (0,1 моль) триэтоксисилана, 3,7 г (0,05 моль) изобутиламина и 0,02 г (0,1% от веса реагентов) $Rh_4(CO)_{12}$ после нагревания в течение 2 ч при 30-50°C получают 20,1 г смеси. После проведения описанных операций в примере 4 выделяют 19,1 г (95%) N,N-ди(триэтоксисил)л-N-изобутиламина - желтоватая жидкость с т. кип. 120-125°C/1 мм рт.ст., $n_D^{20} = 1,4075$.

Найдено, %: С 48,62; Н 9,42;
Si 14,93; N 2,81.

Вычислено, %: С 48,0; Н 9,43;
Si 14,32; N 3,42.

Пример 6. Аналогично примеру 4 из 16,4 г (0,1 моль) триэтоксисилана, 3,7 г (0,05 моль) изобутиламина и 0,02 г (0,1% от веса реагентов) $Jr_4(CO)_{12}$ после нагревания в течение 2 ч при 30-50°C получают 20,1 г смеси. После проведения описанных операций в примере 4 выделяют 18,9 г (94%) N,N-ди(триэтоксисил)л-N-изобутиламина - жидкость с т. кип. 120-125°C/1 мм рт.ст., $n_D^{20} = 1,4075$.

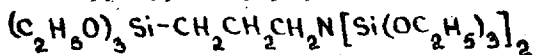
Найдено, %: С 48,62; Н 9,42;
Si 14,93; N 2,81.

Вычислено, %: С 48,0; Н 9,43;
Si 14,32; N 3,24.

Пример 7. Берут 49,2 г (0,3 моль) триэтоксисилана, 5,6 г (0,1 моль) аллиламина, 40,38 г (1% от веса реагентов) $Co_2(CO)_8$. Смесь нагревают при перемешивании в течение 2 ч при 30-40°C, затем охлаждают и перегоняют. Выделено 31,8 г (83%) N,N-ди(триэтоксисил)л-амино-3-триэтоксисилпропана - жидкость

с т.кип. 159-160°C/4 мм рт.ст., n_D^{20} 1,4225.

Структурная формула:



Найдено, %: С 45,82; Н 9,54;
Si 14,74; N 2,81.

Вычислено, %: С 46,24; Н 9,36;
Si 15,41; N 2,57.

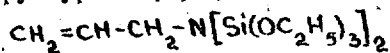
Пример 8. Аналогично примеру 7 из 49,2 г (0,3 моль) триэтоксисилана, 5,6 г (0,1 моль) аллиламина и 0,038 г (0,1% от веса реагентов) $Rh_4(CO)_{12}$ после нагревания в течение 2 ч при 30-40°C получают 38,4 г смеси. После проведения описанных операций в примере 7 выделяют 35,3 г (92%) N,N-ди(триэтоксисилил)амино-3-триэтоксисилилпропана - жидкость с т.кип. 159-169°C/4 мм рт.ст., n_D^{20} 1,4225.

Найдено, %: С 45,32; Н 9,34;
Si 14,74; N 2,81.

Вычислено, %: С 45,24; Н 9,36;
Si 15,41; N 2,57.

Пример 9. Берут 32,8 г (0,2 моль) триэтоксисилана, 5,6 г (0,1 моль) аллиламина и 0,22 г $Co_2(CO)_8$ (0,1% от веса реагентов). Смесь нагревают при перемешивании в течение 2 ч при 30-40°C, затем охлаждают и перегоняют. Выделено 30,5 г (80%) N,N-бис(триэтоксисилил)-аллиламина - жидкость с т.кип. 60-62°C/1 мм рт.ст., n_D^{20} 1,4135.

Структурная формула:



Найдено, %: С 47,47; Н 9,44;
Si 14,33; N 3,26.

Вычислено, %: С 47,24; Н 9,18;
Si 14,69; N 3,67.

Пример 10. Аналогично примеру 9 из 32,8 г (0,2 моль) триэтоксисилана, 5,6 г (0,1 моль) аллиламина и 0,02 г (0,1% от веса реагентов) $Rh_4(CO)_{12}$ после нагревания в течение 2 ч при 30-40°C получают 38,4 г смеси. После проведения описанных операций в примере 9 выделяют 36,4 г (95%) N,N-бис(триэтоксисилил)-аллиламина - жидкость с т.кип. 60-62°C/1 мм рт.ст., n_D^{20} 1,4135.

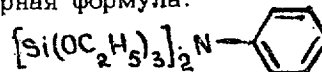
Найдено, %: С 47,47; Н 9,44;
Si 14,33; N 3,26.

Вычислено, %: С 47,24; Н 9,18;
Si 14,69; N 3,67.

Пример 11. Для получения N,N-ди(триэтоксисилил)анилина берут 16,4 г (0,1 моль) триэтоксисилана, 4,7 г (0,05 моль) анилина и 0,21 г (1% от

веса реагентов) $Co_2(CO)_8$. Смесь нагревают при перемешивании в течение 2 ч при 30-50°C, затем охлаждают и перегоняют. Выделение 17,43 г (83%) ди(триэтоксисилил)-анилина - желтая жидкость с т.кип. 95-98°C/1 мм рт.ст., n_D^{20} 1,451.

Структурная формула:

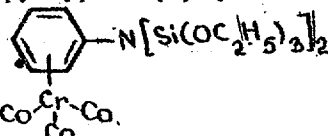


Найдено, %: С 52,23; Н 8,81;
N 3,85; Si 13,74.

Вычислено, %: С 51,79; Н 8,39;
N 3,35; Si 13,42.

Пример 12. Получение комплекса анилинхромтрикарбонила с триэтоксисиланом из 16,4 г (0,1 моль) триэтоксисилана, 11,5 г (0,05 моль) анилинхромтрикарбонила и 0,27 г (1% от веса реагентов) $Co_2(CO)_8$. Смесь нагревают при перемешивании в течение 2 ч при 30-50°C, затем охлаждают и перегоняют. Выделено 22,4 г (84%) комплекса анилинхромтрикарбонила с триэтоксисиланом - желтая жидкость с т.кип. 122-124°C/2 мм рт.ст., n_D^{20} 1,4450.

Структурная формула:



Найдено, %: С 46,2; Н 7,05; N 2,34.
Вычислено, %: С 45,57; Н 6,33;
N 2,53.

Пример 13. Получение N,N-бис(триэтоксисилил)аллиламина. Берут 32,8 г (0,2 г/моль) $HSi(OC_2H_5)_3$, 11,4 г (0,2 г/моль) аллиламина и 0,45 г $Co_2(CO)_8$ (1% от веса реагентов). Смесь нагревают при перемешивании в течение 2 ч при 30-40°C, затем охлаждают и перегоняют. Выделяют 37 г (85%) N,N-бис(триэтоксисилил)-аллиламина - жидкость с т.кип. 61-62°C/1 мм рт.ст., n_D^{20} 1,4132.

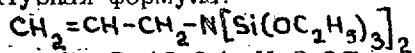
Найдено, %: С 46,84; Н 9,37;
Si 14,36; N 3,38.

Вычислено, %: С 47,24; Н 9,18;
Si 14,20; N 3,67.

Пример 14. Из 32,8 г (0,2 г/моль) $HSi(OC_2H_5)_3$, 11,4 г (0,2 г/моль) аллиламина и 0,05 г $Rh_4(CO)_{12}$ (0,1% от веса реагентов) готовят смесь, нагревают при перемешивании в течение 2-х ч при 30-40°C, затем охлаждают и перегоняют. Выделяют 39,5 г (90%) N,N-бис(триэтоксисилил)аллил-

амина - жидкость с т.кип. 61-62°C/
/1 мм рт.ст., n_D^{20} 1,4132.

Структурная формула:



Найдено, %: С 46,84; Н 9,37;
Si 14,36; N 3,38.

Вычислено, %: С 47,24; Н 9,18;
Si 14,20; N 3,67.

Пример 15. Получение триэток-
сисилил-3-N,N-бис(триэтоксисилил)про-
пиламина:

49,2 г (0,3 г/моль) $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
5,7 г (0,1 г/моль) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
и 0,56 г $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (1% от веса реаген-
тов). Смесь нагревают при перемешивании
в течение 2-х ч при 30-40°C, затем ох-
лаждают и перегоняют. Выделяют 44,1 г
(80%) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_2$
жидкость с т.кип. 159-160°C/4 мм рт.ст. n_D^{20}
1,4225.

Найдено, %: С 45,48; Н 9,54;
Si 14,74; N 2,81.

Вычислено, %: С 46,24; Н 9,36;
Si 14,41; N 2,57.

Пример 16. Из 49,2 г
(0,3 г/моль) $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 5,7 г
(0,1 г/моль) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ и 0,056 г
 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ (0,1% от веса реагентов)
готовят смесь. Нагревают при перемешива-
нии в течение 2-х ч при 30-40°C, за-
тем охлаждают и перегоняют. Выделяют
49,8 г (90%) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_2$

жидкость с т.кип. 159-160°C/4 мм рт.ст.
 n_D^{20} 1,4225.

Найдено, %: С 45,48; Н 9,54;
Si 14,74; N 2,81.

5 Вычислено, %: С 46,24; Н 9,36;
Si 14,41; N 2,57.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

10 1. Способ получения триэтоксисилилами-
нов путем взаимодействия этоксисодержа-
щего силана с амином, отличаю-
щ и й с я тем, что, с целью увеличения
выхода целевого продукта, в качестве
15 этоксисодержащего силана используют три-
этоксигидридсилан и процесс проводят в
присутствии карбонила металла подгруппы
кобальта.

2. Способ по п. 1, отличаю-
щ и й с я тем, что процесс проводят
при температуре 20-50°C.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Патент США № 3054818,
25 кл. 260-448.8, опублик. 1964.

2. Кашутина М. В., Иоффе С. Л. и
Тартаковский В. А. Силилирование органи-
ческих соединений. - "Успехи химии",
"Наука", 1975, XLIV 9, с. 1620-1634.

3. Luigi Rosnati, "Derivatives of
chlorosilanes. Amines," Gazz. Chim.
Ital. 1948, 78, p. 516-523.
(прототип).

Составитель О. Минаева

Редактор Т. Киселева Техред Л. Теслюк

Корректор И. Муска

Заказ 2251/3

Тираж 495

Подписное

ЦНИИПИ 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