



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

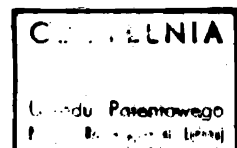
Int. Cl.² C07F 7/04

Zgłoszono 29.05.78 (P. 207183)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono 19.11.79

Opis patentowy opublikowano 31.03.1982



Twórcy wynalazku: Wiesław Wojnowski, Jerzy Pikies

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Gdańska, Gdańsk (Polska)

Sposób otrzymywania alkoksyanilidosilanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania alkoksyanilidosilanów o wzorze ogólnym I, w którym R oznacza etyl, n-propyl, n-butyl, izopropyl, II rzędowy -izoamyl, II rzędowy -butyl, X oznacza atom wodoru, chloru, grupę nitrową, metylową i metoksyłową, zaś n = 1, 2 lub 3.

Anderson (J. Am. Chem. Soc. 73, 5802 1951) otrzymał alkiloaminosilany w reakcji odpowiednich alkilochlorosilanów z aminami.

E. Kirilenko, W. Dawydów, N. Makarowa Chim. Chimezhskaja technolog. 9 437 (1971) oraz Makarowa i jej współpracownicy (N. Makarowa, E. Kirilenko, A. Jormakow, Z. Analiticheskoy Chim. 28, 972, 1973) wykorzystali sposób opisany przez Andersona dla otrzymania alkoksyanilidosilanów, o wzorze ogólnym I, z alkoksychlorosilanów przy czym alkoksychlorosilany otrzymali w reakcji odpowiedniego alkoholu z czterochlorkiem krzemu w obecności akceptora chlorowodoru jakim jest trzeciorzędowa amina. Autorzy nie podali wydajności z jaką otrzymali alkoksyanilidosilany, jednakże na podstawie prób przeprowadzonych przez nas, postępując według opisu pracy Makarowej i jej współpracowników, wydajność ta nie przekracza 30% wagowo w przeliczeniu na czterochlorek krzemu.

Inny znany sposób z E-Larsson, B. Smith, Svansk Komisk. Tidskrift. 62, 141 (1950) polega na reakcji alkoksyanilidosilanów z aminami aromatycznymi. Według tego sposobu otrzymano tylko dwa alkoksyanilidosilany, gdyż wymaga on analogicznej procedury co sposób opi-

2

sany powyżej oraz nastrocza analogiczne trudności. Występujące trudności w otrzymywaniu związków tej grupy wpływają na to, że dotychczas znanych jest niewiele alkoksyanilidosilanów. Nie są one produkowane na skalę przemysłową, chociaż ze względu na różnicową reaktywność grup funkcyjnych są atrakcyjnymi substratami, mogącymi znaleźć zastosowanie w produkcji monomerów silikonowych oraz do modyfikacji farb i tworzyw sztucznych.

Sposób otrzymywania alkoksyanilidosilanów o wzorze ogólnym I; w którym R oznacza etyl, n-propyl, n-butyl, izopropyl, II rzędowy -izoamyl, II rzędowy -butyl, X oznacza atom wodoru, chloru, grupę nitrową, metylową lub metoksyłową, zaś n = 1, 2 lub 3 według wynalazku polega na tym, że na dwusiarczek krzemu w środowisku rozpuszczalnika organicznego lub mieszaniny rozpuszczalników organicznych, w podwyższonej temperaturze oraz w atmosferze gazu obojętnego, działa się mieszaniną alkoholu alifatycznego jak: etanol, izopropanol, n-propanol, n-butanol, II rzędowy -butanol, alkohol II rzędowy -izoamylowy z aniliną względnie podstawioną aniliną o wzorze ogólnym 2, w którym X ma podane wyżej znaczenie, zaś uzyskany produkt stanowiący mieszaninę alkoksyanilidosilanów wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej znanymi sposobami i poddaje destylacji próżniowej, zbierając poszczególne frakcje alkoksyanilidosilanów w odpowiednim zakresie temperatur wrzenia, odpowiadającym poszczególnym związkom.

Skład molowy produktu można regulować doborem stosunku molowego substratów: alkoholu i aniliny. Do reakcji stosuje się dwusiarczek krzemowy, uzyskany w reakcji bezpośredniej syntezy żelazokremu z siarką.

Jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się korzystnie benzen, toluen i benzynę, natomiast jako gazy obojętne stosuje się korzystnie azot lub argon.

Zalety sposobu według wynalazku polegają na jego prostocie, gdyż jest on procesem jednoetapowym możliwym do przeprowadzenia w typowej aparaturze chemicznej z łatwo dostępnymi i tanimi substratami, ponadto wydajność produktu — mieszaniny alkoksyanilidosilanów według wynalazku wynosi około 70%, zaś żądanego alkoksyanilidosilanu od 40 do 50% wagowych w przeliczeniu na dwusiarczek krzemu.

Sposób otrzymywania alkoksyanilidosilanów według wynalazku ilustrują podane poniżej przykłady.

Przykład I. W kolbie zaopatrzonej w mieszałko, doprowadzenie azotu i chłodnicę zwrotną umieszcza się 0,15 mola dwusiarczku krzemu w 50 cm³ benzenu. Zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia i powoli wkrapla nie przerywając wrzenia mieszaninę 50 cm³ benzenu 0,46 mola aniliny oraz 0,31 mola etanolu. Po dwóch godzinach mieszaninę chłodzi się, osad oddziela przez dekantację, a pozostałość zawierającą czteroetoksylan aniliny oraz mieszaninę etoksyanilinosilanów destyluje próżniowo zbierając w temperaturze 95—98°C trójeto-ksyanilinosilan. Wydajność reakcji wynosi 40%. Związek ten posiada $n_D^{20} = 1,4749$.

Przykład II. W aparaturze jak w przykładzie I umieszcza się 0,15 mola dwusiarczku krzemu w 30 cm³ benzenu i wkrapla się mieszaninę 0,33 mola izopropanolu oraz 0,59 mola aniliny w 100 cm³ benzenu mieszając zawartość kolby. Całość utrzymuje się w temperaturze wrzenia i przepuszcza argon przez 4 godziny, po czym zawartość kolby chłodzi się, osad oddziela przez dekantację, z pozostałości wydestylowuje się trójizopropoksy-anilinosilan o temperaturze wrzenia 105°—110°C (666,61 Pa); z wydajnością 41% wagowo $n_D^{20} = 1,4669$, dwuizopropoksydwanilinosilan o temperaturze wrzenia 125°—140°C (266,644 Pa i temperaturze topnienia 60°—61°C) z wydajnością 12% wagowo oraz izopropoksytrianilinosilan o temperaturze wrzenia około 190°C (133,322 Pa i temperaturze topnienia 82°—83°C) z wydajnością 8% wagowo. Wszystkie te produkty są nowymi związkami.

Przykład III. W aparaturze jak w przykładzie I umieszcza się 0,31 mola dwusiarczku krzemu w 50 cm³ toluenu. Przy ciągłym mieszanii i przepuszczaniu azotu do zawiesziny wkrapla się w temperaturze około 90°C 0,97 mola aniliny i 0,82 mola n-propanolu. Reakcję prowadzi się w tych warunkach około 3 godziny. Po dekantacji oddestylowuje się próżniowo trój-n-propoksyanilinosi-

lan o temperaturze wrzenia 93°—95°C (133,322 Pa i $n_D^{20} = 1,4778$). Jest to nowy związek. Wydajność 42% wagowo.

Przykład IV. W aparaturze jak w przykładzie I umieszcza się 0,32 mola dwusiarczku krzemu w 50 cm³ benzyny. Przy ciągłym mieszanii i przepuszczaniu azotu do zawiesziny wkrapla się mieszaninę 0,64 mola alkoholu II rzędowy -izoamylowego i 0,64 mola aniliny. Całość utrzymuje się w stanie wrzenia przez okres 4 godzin. Po dekantacji oddestylowuje się trój-II rzędowy -izoamoksyanilinosilan o temperaturze wrzenia 120°—125°C (133,322 Pa i $n_D^{20} = 1,4699$). Jest to nowy związek. Wydajność 42% wagowo.

Przykład V. W aparaturze jak w przykładzie I umieszcza się zawieszinę 0,13 mola dwusiarczku krzemu w 50 cm³ benzenu i powoli wkrapla się mieszaninę 0,31 mola izopropanolu oraz 0,20 mola p-chloroaniliny w 100 cm³ benzenu utrzymując całość w stanie wrzenia. Po 3 godzinach całość chłodzi się odwirowuje osad a ciecz poddaje się destylacji próżniowej i otrzymuje się trójizopropoksy- (p-chloroanilino)silan. Jest to nowy związek o temperaturze wrzenia 125°—132°C (399,966 Pa i o temperaturze topnienia 31°—35°C). Wydajność 44% wagowo.

Zastrzeżenia patentowe

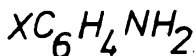
1. Sposób otrzymywania alkoksyanilidosilanów o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza etyl, n-propyl, n-butyl, izopropyl, II rzędowy -izoamyl, II rzędowy -butyl, X oznacza atom wodoru, chloru, grupę nitrową, metylową lub metoksyłową zaś n = 1, 2 lub 3, **znamienny tym**, że na dwusiarczek krzemu w środowisku rozpuszczalnika organicznego lub mieszaniny rozpuszczalników organicznych w podwyższonej temperaturze oraz w atmosferze gazu obojętnego działa się mieszaniną alkoholu alifatycznego jak: etanol, izopropanol, n-propanol, II rzędowy -butanol, n-butanol, alkohol II rzędowy izoamylowy z aniliną względnie podstawioną aniliną o wzorze ogólnym 2, w którym X ma podane wyżej znaczenie, zaś uzyskany produkt stanowiący mieszaninę alkoksyanilidosilanów wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej znanymi sposobami i poddaje destylacji próżniowej, zbierając poszczególne frakcje w odpowiednim zakresie temperatur wrzenia.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się benzen, toluen, benzynę.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gazy obojętne stosuje się azot lub argon.



Wzór 1



Wzór 2