



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46366

Kl. 12 o, 26/03
Kl. internat. C 07 f**Wiesław Wojnowski**

Gdynia, Polska

Ryszard Piękoś

Gdańsk, Polska

Sposób wytwarzania trójalkoksysilanotoli

Patent trwa od dnia 2 października 1961 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania trójalkoksysilanotoli o wzorze ogólnym $(RO)_3SiSH$, w którym R oznacza rodnik alkilowy. Są to nowe związki dotychczas nie opisane w literaturze chemicznej.

Dzięki stosunkowo dużej aktywności grupy $-SH$ można ją łatwo wymieniać na inne podstawniki i otrzymywać różne jednofunkcyjne monomery krzemowe z dobrymi wydajnościami.

Sposób otrzymywania trójalkoksysilanotoli polega na działaniu alkoholem na dwusiarczek krzemu, przy czym ten ostatni może być produktem technicznym, zawierającym nawet tylko 30–50% SiS_2 , bez rozpuszczalnika lub w rozpuszczalniku organicznym np. w benzenie lub eterze. Stosunek substratów zależy od rodzaju

użytego alkoholu, mieści się jednak w granicach 3–4 moli alkoholu na 1 mol dwusiarczku krzemu. Reakcję prowadzi się w naczyniu zaopatrzonym w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną, w temperaturze podwyższonej, gdyż w normalnej przebiega zbyt wolno.

Otrzymane sposobem według wynalazku związki np. trójmetoksysilanotiol, trójetoksysilanotiol, trój-n-propoksysilanotiol, trój-n-butoksysilanotiol, trójizopropoksysilanotiol i trójizobutoksysilanotiol są cieczami. Dwa ostatnie z wymienionych połączeń dają się łatwo wyosobnić w stanie zupełnie czystym na drodze destylacji. Wyodrębnienie w stanie czystym pozostałych związków natrafia na pewne trudności na skutek bliskości temperatur wrzenia ich i odpo-

wiednich czteroalkoksylanów, powstających w równolegle biegnącej reakcji ubocznej. Dla celów praktycznych jednakże usuwanie niewielkich ilości czteroalkoksylanów z mieszaniny jest zbędne, gdyż związki te nie posiadają grupy funkcyjnej, a więc są o wiele mniej aktywne i nie będą brały udziału w ewentualnych dalszych reakcjach.

Wszystkie otrzymywane trójalkoksylanotiole są stosunkowo trwałe na powietrzu i destylują bez rozkładu zarówno pod ciśnieniem normalnym jak i zmniejszonym. Trójizopropoksylanotiol jest bezbarwną cieczą o temperaturze wrzenia 105°/50 mm Hg i 188°C pod normalnym ciśnieniem, o gęstości $d_4^{20} = 0,930$. Trój-*i*-butoksylanotiol jest bezbarwną cieczą o temperaturze wrzenia 136°/35 mm Hg i 232°C pod normalnym ciśnieniem, o gęstości $d_4^{20} = 0,916$.

Dla przykładu podajemy sposób syntezy trójmetoksylanotiolu i trójizobutoksylanotiolu.

Przykład I. W kolbie reakcyjnej umieszczono 1 mol technicznego dwusiarczku krzemu w postaci silnie rozdrobnionego produktu, o zawartości 53% SiS_2 i uruchomiono mieszadło. Z wkraplacza dodawano powoli 3 mole alkoholu metylowego. Ogólny czas trwania reakcji wynosił 20 minut w temperaturze pokojowej, po czym produkt zdekantowano z nad osadu i oddestylowano stosując niewielką kolumnę destylacyjną. Otrzymano trójmetoksylanotiol o wzorze $(CH_3O)_3SiSH$ z wydajnością 73%, obok małej ilości czterometoksylanu. Otrzymany związek jest bezbarwną cieczą o nieprzyjemnym zapachu zgniłej kapusty i temperaturze wrzenia 132—134°C.

Przykład II. W kolbie reakcyjnej umieszczono 1 mol 70-proc. dwusiarczku krzemu. Intensywnie mieszając dodano 3,1 mola *ii* rz. alkoholu *n*-butylowego. Zawartość kolby ogrzewano godzinę w temperaturze około 130°C. Zdekantowaną mieszaninę poreakcyjną oddestylowano pod ciśnieniem 33 mm Hg otrzymując trój(*i*-*i*-butoksy)silanotiol z wydajnością 94%.

Podobnie jak w przykładzie I otrzymano trójmetoksylanotiol, trój-*n*-propoksylanotiol i trój-*n*-butoksylanotiol, przy czym dla poszczególnych związków zmieniano nieco stosunek substratów i czas trwania reakcji. W miarę wzrostu rodnika czas reakcji się przedłuża. Trójizopropoksylanotiol otrzymano podobnie jak w przykładzie II z wydajnością 92% z tym, że reakcję prowadzono w temperaturze około 60°C.

Reakcje można też prowadzić w obojętnym rozpuszczalniku, np. w benzenie. W niektórych przypadkach, jak np. dla trój-*n*-butoksylanotiolu, wydajność w rozpuszczalniku jest wyższa niż bez rozpuszczalnika.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania trójalkoksylanotiole, znamieny tym, że na dwusiareczek krzemu działa się alkoholem, stosując około 3 moli alkoholu na 1 mol dwusiarczku krzemu, bez rozpuszczalnika lub w obecności obojętnego rozpuszczalnika organicznego, w temperaturze normalnej lub podwyższonej.

Wiesław Wojnowski
Ryszard Piękoś