



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2001119584/04, 16.07.2001

(24) Дата начала действия патента: 16.07.2001

(30) Приоритет: 15.07.2000 (пп.1-3) DE 10034493.3

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2003

(45) Опубликовано: 10.01.2006 Бюл. № 01

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 0908463 A, 14.04.1999.
US 5859275 A, 12.01.1999.
SU 511863 A, 25.04.1976.

Адрес для переписки:

101000, Москва, М.Златоустинский пер., д.10,
кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов.
И.А.Веселицкой, рег. № 11

(72) Автор(ы):

АЛИГ Альфред (DE),
БАТЦ-ЗОН Кристоф (DE),
ДЕШЛЕР Ульрих (DE),
МИХЕЛЬ Рудольф (DE),
МЮНЦЕНБЕРГ Йёрг (DE),
ЗОННЕНШАЙН Раймунд (DE),
ВИЛЛЬ Вернер (DE),
ЦЕЦУЛЬКА Герд Райнхард (DE),
РЮТЦЕЛЬ Карл-Хайнц (DE)

(73) Патентообладатель(ли):

ДЕГУССА АГ (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНОСИЛИЛАЛКИЛПОЛИСУЛЬФАНОВ

(57) Реферат:

В заявке описывается способ получения
органосилилалкилполисульфанов общей формулы

(I) $(R^1R^2R^3SiR^4)_2S_x$, осуществляемый
взаимодействием

органосилилалкилполисульфанов общей формулы

(II) $(R^1R^2R^3SiR^4)_2S_y$ с ионным сульфидом общей

формулы (III) $M^+_2S^{2-}$ и с
органосилилалкилгалогенидом общей формулы
(IV) $R^1R^2R^3SiR^4X$, при этом длинноцепочечный
органосилилалкилполисульфан общей формулы (II)
и органосилилалкилгалогенид общей формулы (IV)
предварительно загружают совместно в реактор и к
этому раствору несколькими порциями добавляют
ионный сульфид общей формулы (III). 2 з.п.ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 267 494** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C07F 7/18 (2006.01)

C07F 7/08 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2001119584/04, 16.07.2001**

(24) Effective date for property rights: **16.07.2001**

(30) Priority: **15.07.2000 (cl.1-3) DE 10034493.3**

(43) Application published: **10.06.2003**

(45) Date of publication: **10.01.2006 Bull. 01**

Mail address:

**101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., d.10,
kv.15, "EVROMARKPAT", pat.pov.
I.A.Veselitskoj, reg. № 11**

(72) Inventor(s):

**ALIG Al'fred (DE),
BATTs-ZON Kristof (DE),
DEShLER Ul'rikh (DE),
MIKhEL' Rudol'f (DE),
MJuNTsENBERG Jerg (DE),
ZONNENShAJN Rajmund (DE),
VILL' Verner (DE),
TsETsUL'KA Gerd Rajnkhard (DE),
RJUTTsEL' Karl-Khajnts (DE)**

(73) Proprietor(s):

DEGUSSA AG (DE)

(54) METHOD FOR PREPARING ORGANOSILYLALKYLPOLYSULFANES

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology.

SUBSTANCE: invention describes a method for preparing organosilylalkylpolysulfanes of the general formula (I): $(R^1R^2R^3SiR^4)_2S_x$ by interaction of organosilylalkylpolysulfanes of the general formula (II): $(R^1R^2R^3SiR^4)_2S_y$ with ionic sulfide of the general formula (III): $M^+_2S^{2-}$ and with organosilylalkyl halide of the general formula (I):

$R^1R^2R^3SiR^4X$. Method involves preliminary the combine loading long-chain organosilylalkylpolysulfane of the general formula (II) and organosilylalkyl halide of the general formula (IV) into reactor and addition ionic sulfide of the general formula (III) to this solution by some portions.

EFFECT: improved preparing method.

3 cl, 34 ex

Настоящее изобретение относится к способу получения органосилилалкилполисульфатов.

Известно, что органосилилалкилполисульфаты, такие как бис (3,3'-триэтоксисилилпропил)тетрасульфат (DE 2141159) и - дисульфат применяют в качестве
5 силановых промоторов адгезии или армирующих добавок в содержащих оксидные наполнители каучуковых смесях. Подобные каучуковые смеси находят, в частности, применение для изготовления резинотехнических изделий и частей автомобильных шин, прежде всего беговых дорожек протекторов (см. DE 2141159, DE 2212239, US 3978103, US 4048206, EP 819694).

Известно далее, что алкоксисилильная функция, в большинстве случаев
10 триметоксисилильная или триэтоксисилильная группа, в процессе приготовления смеси реагирует с силанольными группами, преимущественно с кремниевыми кислотами, и в результате этого силан закрепляется на поверхности наполнителя. Связь между наполнителем и каучуком образуется в этом случае в процессе вулканизации благодаря
15 функциональности серы закрепленного силана.

Реакционная способность органосилилалкилполисульфатов зависит при этом в решающей степени от длины полисульфатной цепи. Длинные цепи с большим числом атомов серы проявляют высокую реакционную способность. Однако такая высокая
20 реакционная способность может обусловить нежелательную преждевременную реакцию при дальнейшей переработке. С другой стороны, короткоцепочечные производные обладают заметно меньшей реакционной способностью, однако за счет добавок дополнительной элементарной серы их можно целенаправленно активировать, сдвинув производственный процесс таким образом на более поздний момент времени. Это целенаправленное активирование соединений позволяет повысить рентабельность
25 производства резинотехнических изделий и надежность переработки. Особыми преимуществами обладают органосилилалкилдисульфаты с высокой долей дисульфата [см. EP 732362, L. Panzer, American Chem. Soc., материалы конференции Rubber Div. Meeting (1997)].

Известно далее получение органосилилалкилполисульфатов с укороченной длиной
30 полисульфатной цепи из соответствующих длинноцепочечных органосилилалкилполисульфатов. Из EP 0773224 известен способ, в котором органосилилалкилполисульфаты с помощью цианидов, фосфанов или сульфитов разлагают до соответствующих дисульфатов. Согласно EP 0845472 и WO 97/48264 для уменьшения длины полисульфатных цепей используют органические соединения
35 фосфора (III), в частности фосфиты и P-N-соединения.

Недостаток названных способов заключается в том, что на каждый мол. эквивалент удаленной из органосилилалкилполисульфата серы образуется один мол. эквивалент
тиоцианата, органического сульфида фосфора (V) или тиосульфата в качестве побочного продукта.

Из EP 0894803 известен способ, в котором образующийся при десульфировании
40 цианидом тиоцианат подвергают взаимодействию с органосилилалкилгалогенидом с получением также реакционноактивного по отношению к каучуку органосилилалкилтиоцианата. Недостаток этого способа состоит в том, что получают смесь из органосилилалкилдисульфата и органосилилалкилтиоцианата.

Из EP 0908463 и EP 0937732 известны далее способы, которые используют для
45 уменьшения длины серной цепи в органосилилалкилполисульфатах и в которых названные полисульфаты подвергают сначала взаимодействию с безводным, соответственно практически безводным ионным сульфидом, а затем с органосилилалкилгалогенидами. Недостаток этого способа заключается в том, что при его осуществлении образуются
50 значительные количества побочного продукта - органосилилалкилмоносulfата, который не способен реагировать с каучуковой матрицей. В результате продукты, получаемые по этому способу, характеризуются низким содержанием действующих веществ.

Исходя из вышеизложенного, в основу настоящего изобретения была положена задача

разработать альтернативный уровню техники способ получения органосилилалкилполисульфатов, который позволял бы снизить образование утилизуемых побочных продуктов до минимума.

Объектом изобретения в соответствии с этим является способ получения

5 органосилилалкилполисульфатов общей формулы I

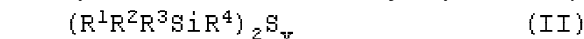


в которой

10 R^1, R^2, R^3 имеют идентичные либо отличные друг от друга значения и представляют собой разветвленные и неразветвленные алкильные и/или алкоксигруппы с длиной цепи 1-8 С-атомов, предпочтительно 1-3 С-атома, арильные радикалы, прежде всего фенил, толуил, бензил, при этом имеется по меньшей мере одна алкоксигруппа;

15 R^4 представляет собой двухатомный алкиленовый радикал с длиной цепи 1-8 С-атомов, такой, например, как метилен, этилен, изопропилен, предпочтительно н-пропилен, изобутилен, 2-метилпропилен, н-бутилен, н-пентиле, 2-метилбутилен, 3-метилбутилен, н-пентиле, 1,3-диметилпропилен или 2,3-диметилпропилен, предпочтительно с 1-4 С-атомами, или обозначает $-(CH_2)_n-C_6H_4-(CH_2)_n-$, где $n=1-4$;

х обозначает число ≥ 1 , предпочтительно от 2 до 3, который отличается тем, что органосилилалкилполисульфаты общей формулы II



в которой R^1, R^2, R^3 и R^4 имеют указанные выше значения, а у обозначает число $> x$, предпочтительно от 2 до 6, особенно предпочтительно от 3 до 5, подвергают взаимодействию с ионным сульфидом общей формулы III



25 в которой M^+ представляет собой катион щелочного металла, например катион натрия или калия, ион аммония, полукатион щелочноземельного металла или полукатион цинка, и с органосилилалкилгалогенидом общей формулы IV



30 в которой R^1, R^2, R^3 и R^4 имеют указанные выше значения, а X обозначает хлор, бром либо иод,

при этом длинноцепочечный органосилилалкилполисульфат общей формулы II и органосилилалкилгалогенид общей формулы IV предварительно загружают совместно в реактор и затем к этому раствору несколькими порциями добавляют ионный сульфид общей формулы III.

35 Из-за подверженности исходных веществ формулы II и формулы IV гидролизу целесообразно, чтобы сульфиды общей формулы III были безводными или практически безводными. Сульфид общей формулы III может содержать максимум 10 мас.% воды, предпочтительно 0-5 мас.% и особенно предпочтительно 0-2 мас.%. Сульфиды общей формулы III можно получать следующим образом:

- 40 1. взаимодействием алкоголятов щелочных металлов с сероводородом (см. EP 705838);
2. взаимодействием газообразного аммиака с сероводородом (см. DE 2648241);
3. сушкой гидратов сульфидов щелочных металлов (см. JP 7228588, DE 19610281, DE 19651849).

45 При этом не играет существенной роли, проводить ли сушку гидратов щелочных металлов азеотропным методом или нагреванием под вакуумом. Предпочтительно получать требуемый ионный сульфид по способу, описанному в заявке DE 19651849.

Ионный сульфид общей формулы III может быть представлен в форме твердого вещества и применяться как в виде измельченного порошка, так и в виде чешуек, т.е. в той форме, в какой эти гидраты сульфидов щелочных металлов предлагаются на рынке.
50 Вместе с тем их можно применять и в виде раствора либо суспензии твердого вещества в органическом растворителе.

В качестве полярных органических растворителей приемлемы все полярные растворители, в которых ионный сульфид общей формулы III способен по меньшей мере

частично растворяться и которые не вступают в реакцию с кремнийорганическим соединением общей формулы II.

Молярные соотношения между эдуктами формул II и III могут зависеть, во-первых, от средней длины полисульфановой цепи y в исходном соединении и, во-вторых, от того, какую среднюю длину полисульфановой цепи x требуется получить в конечном продукте.

Молярное соотношение между ионным сульфидом формулы III и органосилилалкилгалогенидом формулы IV может в свою очередь зависеть от доли действующего вещества, т.е. ионного сульфида. Это соотношение может составлять от 1,5 до 2,5 мол. эквивалентов, предпочтительно от 1,8 до 2,2 мол. эквивалентов органосилилалкилгалогенида формулы IV на мол. эквивалент ионного сульфида формулы III.

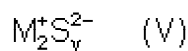
С целью предотвратить образование побочных продуктов, соответственно по возможности полностью воспрепятствовать их образованию, реакцию целесообразно проводить в условиях, исключающих присутствие воздуха и воды (влаги). Реакцию можно осуществлять при повышенной температуре. При этом для способа по изобретению не принципиально нагревать ли реакционную смесь до требуемой температуры извне или же смесь нагревается только за счет выделяющейся при экзотермической реакции теплоты. Реакцию можно осуществлять в интервале от комнатной температуры до 200°C, предпочтительно от 40°C до температуры кипения используемого растворителя. Реакцию можно проводить при нормальном давлении, пониженном или повышенном давлении. По завершении реакции выпавший в осадок ионный галогенид можно отфильтровывать, а растворитель отгонять.

Такой подход позволяет получать органосилилалкилполисульфаны формулы I без образования нежелательных, практически неотделяемых и нереакционноспособных побочных продуктов.

Длина полисульфановых цепей x в формуле I и y в формуле II представляет собой средние значения. Показатели x и y обозначают среднюю длину цепи полисульфанового фрагмента, присутствующего в смеси продуктов.

Поскольку при осуществлении реакции согласно изобретению предусматривается уменьшение длины полисульфановой цепи в соединении формулы II, в результате чего получают соединение формулы I, y должен быть больше x .

Согласно одному из предпочтительных вариантов выполнения изобретения органосилилалкилполисульфан общей формулы II уже при его образовании (in situ) можно подвергать взаимодействию с ионным сульфидом общей формулы III и органосилилалкилгалогенидом общей формулы IV. При этом органосилилалкилполисульфан общей формулы II, полученный in situ из органосилилалкилгалогенида общей формулы IV и ионного полисульфида общей формулы V



в которой M^+ и y имеют указанные выше значения,

можно подвергать взаимодействию с ионным сульфидом общей формулы III и другим органосилилалкилгалогенидом общей формулы IV. Эту реакцию можно проводить в полярном органическом растворителе. Необходимый для данной реакции органосилилалкилгалогенид общей формулы IV можно нагревать совместно с ионным полисульфидом общей формулы V и затем при повышенной температуре добавлять несколькими порциями ионный сульфид общей формулы III, требуемый для уменьшения длины полисульфановой цепи.

Количество содержащейся в ионном полисульфиде общей формулы V серы может быть идентичным таковому в кремнийорганическом полисульфиде формулы II со средней длиной полисульфановой цепи y , который может быть образован в качестве промежуточного продукта.

В качестве ионных полисульфидов общей формулы V могут использоваться предпочтительно полисульфид натрия, калия или аммония, особенно предпочтительно

полисульфид натрия. Как уже указывалось выше, из-за подверженности исходных веществ формулы II и формулы IV гидролизу целесообразно, чтобы ионные полисульфиды общей формулы V были безводными или практически безводными. Содержание воды в полисульфиде общей формулы V может составлять максимум 10 мас.%, предпочтительно 0-5 мас.% и особенно предпочтительно 0-2 мас.%. Полисульфиды общей формулы V могут

быть получены следующим образом:

1. реакцией между безводным или практически безводным сульфидом и серой (JP 7228588);

2. реакцией между элементарным щелочным металлом и серой либо в расплаве (US 4640832), либо в инертном растворителе (DE 19819373, EP 949263, G.Brauer, справочник Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 3-е изд., Stuttgart 1975, том 1, стр.376 и далее);

3. реакцией между алкоголями и серой (US 5596116);

4. реакцией между водосодержащим сульфидом щелочного металла и серой с последующей сушкой (DE 19651849);

5. реакцией между гидроксидом щелочного металла и серой с последующей сушкой (DE 19930495).

Ионный сульфид формулы V можно применять в виде твердого вещества (порошка, гранулятов) или в виде раствора либо суспензии твердого вещества в органическом растворителе, при этом он независимо от формы применения не оказывает никакого влияния на конечный результат реакции.

Согласно особенно предпочтительному варианту выполнения изобретения, в котором органосилилалкилполисульфан формулы II непосредственно при его образовании подвергают дальнейшей обменной реакции с получением целевого соединения формулы I, молярное соотношение между используемым для получения органосилилалкилполисульфана формулы I ионным полисульфидом формулы V и ионным сульфидом формулы III можно регулировать таким образом, чтобы среднее содержание серы в этой смеси приблизительно соответствовало таковому в целевом соединении I со средней длиной серной цепи x . Молярное соотношение между ионным полисульфидом формулы V и ионным сульфидом формулы III и органосилилалкилгалогенидом формулы IV может зависеть в свою очередь от доли действующих веществ - ионного полисульфида и сульфида. Это соотношение может составлять от 1,5 до 2,5 мол. эквивалентов, предпочтительно от 1,8 до 2,2 мол. эквивалентов органосилилалкилгалогенида формулы IV на один мол. эквивалент полисульфида и сульфида.

Примеры

Сравнительный пример 1: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из бис(3,3'-триэтоксисилилпропил)тетрасульфана, 3-хлорпропилтриэтоксисилана и сульфида натрия

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, предварительно загружают в атмосфере защитного газа N_2 67,4 г (0,13 моля) бис(3,3'-триэтоксисилилпропил)тетрасульфана и 18,5 г (0,24 моля) сульфида натрия в 120 мл этанола. Затем к ним при комнатной температуре добавляют 108,7 г (0,45 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана и реакционную смесь выдерживают в течение 2,5 ч при температуре флегмы. После охлаждения до комнатной температуры отфильтровывают от осадка и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл метанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110 °C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 153,1 г желтой жидкости, которая согласно 1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Продукт содержит 10 мас.% моносульфана (δ 2,5 част./млн). Выход: 90% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 1: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из бис (3,3'-триэтоксисилилпропил) тетрасульфана, 3- хлорпропилтриэтоксисилана и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, предварительно загружают в атмосфере защитного газа N_2 67,4 г (0,13 моля) бис(3,3'-триэтоксисилилпропил)тетрасульфана и 108,7 г (0,45 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 120 мл этанола и нагревают до 60°C. К этой реакционной смеси четырьмя равными порциями с интервалами по 4 мин каждый добавляют в общей сложности 18,5 г (0,24 моля) сульфида натрия. При этом смесь продолжает нагреваться до кипения. После введения последней порции сульфида натрия нагревают еще в течение 2 ч с обратным холодильником. После охлаждения до комнатной температуры отфильтровывают от осадка и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл метанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 152,3 г желтой жидкости, которая согласно 1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Продукт содержит 2,1 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход: 91% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 2: Получение бис (3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из бис (3,3'-триэтоксисилилпропил) тетрасульфана, 3- хлорпропилтриэтоксисилана и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, предварительно загружают в атмосфере защитного газа N_2 67,4 г (0,13 моля) бис(3,3'-триэтоксисилилпропил)тетрасульфана и 108,7 г (0,45 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 120 мл этанола и нагревают до 60°C. К этой реакционной смеси четырьмя равными порциями с интервалами по 10 мин каждый добавляют в общей сложности 18,5 г (0,24 моля) сульфида натрия. При этом смесь продолжает нагреваться до кипения. После введения последней порции сульфида натрия нагревают еще в течение 2 ч с обратным холодильником. После охлаждения до комнатной температуры отфильтровывают от осадка и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл метанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 150,7 г желтой жидкости, которая согласно 1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Продукт содержит 2 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход: 88% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 3: Получение бис (3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из бис (3,3'-триэтоксисилилпропил)тетрасульфана, 3- хлорпропилтриэтоксисилана и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, предварительно загружают в атмосфере защитного газа N_2 67,4 г (0,13 моля) бис(3,3'-триэтоксисилилпропил)тетрасульфана и 108,7 г (0,45 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 120 мл этанола и нагревают до 60°C. К этой реакционной смеси четырьмя равными порциями с интервалами по 15 мин каждый добавляют в общей сложности 18,5 г (0,24 моля) сульфида натрия. При этом смесь продолжает нагреваться до кипения. После введения последней порции сульфида натрия нагревают еще в течение 2 ч с обратным холодильником. После охлаждения до комнатной температуры отфильтровывают от осадка и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл метанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 152,4 г желтой жидкости, которая согласно 1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Продукт содержит 1,9 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход: 91% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 4: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из бис (3,3'-

триэтоксисилилпропил)тетрасульфана, 3-хлорпропилтриэтоксисилана и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, предварительно загружают в атмосфере защитного газа N₂ 67,4 г (0,13 моля) бис(3,3'триэтоксисилилпропил)тетрасульфана и 108,7 г (0,45 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 120 мл этанола и нагревают до 60°C. К этой реакционной смеси пятью равными порциями с интервалами по 5 мин каждый добавляют в общей сложности 18,5 г (0,24 моля) сульфида натрия. При этом смесь продолжает нагреваться до кипения. После введения последней порции сульфида натрия нагревают еще в течение 2 ч с обратным холодильником. После охлаждения до комнатной температуры отфильтровывают от осадка и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл метанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 149,1 г желтой жидкости, которая согласно ¹H-ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Продукт содержит 2,0 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход: 89% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 5: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил)дисульфана из бис(3,3'-триэтоксисилилпропил)тетрасульфана, 3-хлорпропилтриэтоксисилана и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, предварительно загружают в атмосфере защитного газа N₂ 67,4 г (0,13 моля) бис(3,3'триэтоксисилилпропил)тетрасульфана и 108,7 г (0,45 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 120 мл этанола и нагревают до 60°C. К этой реакционной смеси пятью равными порциями с интервалами по 10 мин каждый добавляют в общей сложности 18,5 г (0,24 моля) сульфида натрия. При этом смесь продолжает нагреваться до кипения. После введения последней порции сульфида натрия нагревают еще в течение 2 ч с обратным холодильником. После охлаждения до комнатной температуры отфильтровывают от осадка и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл метанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 154,1 г желтой жидкости, которая согласно ¹H-ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Продукт содержит 1,8 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход: 92% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 6: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из бис (3,3'-триэтоксисилилпропил)тетрасульфана, 3-хлорпропилтриэтоксисилана и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, предварительно загружают в атмосфере защитного газа N₂ 67,4 г (0,13 моля) бис(3,3'триэтоксисилилпропил)тетрасульфана и 108,7 г (0,45 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 120 мл этанола и нагревают до 60°C. К этой реакционной смеси десятью равными порциями с интервалами по 5 мин каждый добавляют в общей сложности 18,5 г (0,24 моля) сульфида натрия. При этом смесь продолжает нагреваться до кипения. После введения последней порции сульфида натрия нагревают еще в течение 2 ч с обратным холодильником. После охлаждения до комнатной температуры отфильтровывают от осадка и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл метанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 149,0 г желтой жидкости, которая согласно ¹H-ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Продукт содержит 1,6 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход: 89% (в пересчете на 3-

хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 7: Получение бис (3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из бис (3,3'-триэтоксисилилпропил) тетрасульфана, 3-хлорпропилтриэтоксисилана и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

5 В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, предварительно загружают в атмосфере защитного газа N_2 67,4 г (0,13 моля) бис (3,3'-триэтоксисилилпропил) тетрасульфана и 108,7 г (0,45 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 120 мл этанола и нагревают до 60°C. К этой реакционной смеси десятью равными порциями с интервалами по 10 мин каждый добавляют в общей сложности 18,5 г (0,24 моля) сульфида натрия. При этом смесь продолжает нагреваться до кипения. После введения последней порции сульфида натрия нагревают еще в течение 2 ч с обратным холодильником. После охлаждения до комнатной температуры отфильтровывают от осадка и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл метанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 150,7 г желтой жидкости, которая согласно 1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Продукт содержит 1,7 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход: 90% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

20 Сравнительный пример 2: Получение бис (3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, тетрасульфида натрия и сульфида натрия

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, совместно загружают в атмосфере защитного газа N_2 21,8 г (0,13 моля) тетрасульфида натрия, 19,5 г (0,25 моля) сульфида натрия и 180,6 г (0,75 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 180 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре наблюдается тепловой эффект реакции (экзотермия), под действием которого температура реакционной смеси достигает точки кипения. Смесь выдерживают при температуре кипения в течение 2,5 ч, после чего охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110 °C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 171,4 г желтой жидкости, которая согласно 1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Смесь содержит 39 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 96% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 8: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил)дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, тетрасульфида натрия и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

40 В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N_2 21,8 г (0,13 моля) тетрасульфида натрия и 180,6 г (0,78 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре наблюдается экзотермия. Затем к реакционной смеси с интервалами по 5 мин каждый двумя равными порциями добавляют в общей сложности 21,5 г (0,27 моля) сульфида натрия. При добавлении каждой из порций натрия также происходит нагревание реакционной смеси. После введения последней добавки сульфида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 164,5 г желтой жидкости, которая согласно 1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,1. Смесь содержит 7,0 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн).

Выход составляет 92% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 9: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, тетрасульфида натрия и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

5 В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N_2 21,8 г (0,13 моля) тетрасульфида натрия и 180,6 г (0,78 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре наблюдается экзотермия. Затем к реакционной смеси с интервалами по 10 мин каждый двумя равными порциями добавляют в общей сложности 10 21,5 г (0,27 моля) сульфида натрия. При добавлении каждой из порций натрия также происходит нагревание реакционной смеси. После введения последней добавки сульфида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. 15 Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 158,9 г желтой жидкости, которая согласно 1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,1. Смесь содержит 6,5 мас.% моносульфана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 89% (в пересчете на 3-хлорпропилтри-этоксисилан).

20 Пример 10: Получение бис (3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, тетрасульфида натрия и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N_2 21,8 г (0,13 моля) тетрасульфида 25 натрия и 180,6 г (0,78 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре наблюдается экзотермия. Затем к реакционной смеси с интервалами по 10 мин каждый двумя порциями добавляют в общей сложности 21,5 г (0,27 моля) сульфида натрия, причем первая порция вдвое больше второй. При добавлении 30 каждой из порций натрия также происходит нагревание реакционной смеси. После введения последней добавки сульфида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате 35 получают 161,2 г желтой жидкости, которая согласно 1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Смесь содержит 7,5 мас.% моносульфана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 91% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

40 Пример 11: Получение бис (3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, тетрасульфида натрия и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N_2 21,8 г (0,13 моля) тетрасульфида 45 натрия и 180,6 г (0,78 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре наблюдается экзотермия. Затем к реакционной смеси с интервалами по 5 мин каждый четыремя равными порциями добавляют в общей сложности 21,5 г (0,27 моля) сульфида натрия. При добавлении каждой из порций натрия также происходит нагревание реакционной смеси. После введения последней добавки сульфида 50 натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного

вакуума в 40 мбар. В результате получают 159,8 г желтой жидкости, которая согласно ^1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Смесь содержит 3,6 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 90% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

5 Пример 12: Получение бис(3,3'-триэтоксипропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, тетрасульфид натрия и сульфид натрия при добавлении сульфид натрия порциями

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N_2 21,8 г (0,13 моля) тетрасульфида
 10 натрия и 180,6 г (0,78 мол) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре наблюдается экзотермия. Затем к реакционной смеси с интервалами по 10 мин каждый четыремя равными порциями добавляют в общей сложности 21,5 г (0,27 моля) сульфид натрия. При добавлении каждой из порций натрия также происходит нагревание реакционной смеси. После введения последней добавки
 15 сульфид натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного
 20 вакуума в 40 мбар. В результате получают 163,2 г желтой жидкости, которая согласно ^1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфавов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Смесь содержит 3,3 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 92% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 13: Получение бис (3,3'-триэтоксипропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, тетрасульфид натрия и сульфид натрия при добавлении
 25 сульфид натрия порциями

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N_2 21,8 г (0,13 моля) тетрасульфида
 30 натрия и 180,6 г (0,78 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре наблюдается экзотермия. Затем к реакционной смеси с интервалами по 10 мин каждый четыремя порциями добавляют в общей сложности 21,5 г (0,27 моля) сульфид натрия, причем первая и вторая порции вдвое больше по сравнению с остальными. При добавлении каждой из порций натрия также происходит нагревание реакционной смеси. После введения последней добавки сульфид натрия смесь
 35 выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 159,6 г желтой жидкости, которая согласно ^1H -ЯМР-
 40 спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Смесь содержит 4,1 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 90% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 14: Получение бис (3,3'-триэтоксипропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, тетрасульфид натрия и сульфид натрия при добавлении
 45 сульфид натрия порциями

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N_2 21,8 г (0,13 моля) тетрасульфида
 50 натрия и 180,6 г (0,78 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре наблюдается экзотермия. Затем к реакционной смеси с интервалами по 10 мин каждый четыремя порциями добавляют в общей сложности 21,5 г (0,27 моля) сульфид натрия, причем обе последние порции вдвое больше по сравнению с первыми. При добавлении каждой из порций натрия также происходит нагревание реакционной смеси. После введения последней добавки сульфид натрия смесь

выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В

результате получают 161,4 г желтой жидкости, которая согласно ^1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Смесь содержит 4,3 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 91% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 15: Получение бис (3,3'-триэтоксисилилпропил) дисulfана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, тетрасulfида натрия и sulfида натрия при добавлении sulfида натрия порциями

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N_2 21,8 г (0,13 моля) тетрасulfида натрия и 180,6 г (0,78 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре наблюдается экзотермия. Затем к реакционной смеси с интервалами по 5 мин каждый пятью равными порциями добавляют в общей сложности 21,5 г (0,27 моля) sulfида натрия. При добавлении каждой из порций натрия также происходит нагревание реакционной смеси. После введения последней добавки sulfида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 160,7 г желтой жидкости, которая согласно ^1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,1. Смесь содержит 3,3 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 90% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 16: Получение бис (3,3'-триэтоксисилилпропил) дисulfана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, тетрасulfида натрия и sulfида натрия при добавлении sulfида натрия порциями

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N_2 21,8 г (0,13 моля) тетрасulfида натрия и 180,6 г (0,78 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре наблюдается экзотермия. Затем к реакционной смеси с интервалами по 10 мин каждый пятью равными порциями добавляют в общей сложности 21,5 г (0,27 моля) sulfида натрия. При добавлении каждой из порций натрия также происходит нагревание реакционной смеси. После введения последней добавки sulfида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 157,7 г желтой жидкости, которая согласно ^1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Смесь содержит 3,2 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 89% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 17: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил) дисulfана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, тетрасulfида натрия и sulfида натрия при добавлении sulfида натрия порциями

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N_2 21,8 г (0,13 моля) тетрасulfида натрия и 180,6 г (0,78 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре наблюдается экзотермия. Затем к реакционной смеси с интервалами по 10 мин каждый пятью порциями добавляют в общей сложности 21,5 г (0,27

моля) сульфида натрия, причем первые три порции включают 80% всего добавляемого количества. При добавлении каждой из порций натрия также происходит нагревание реакционной смеси. После введения последней добавки сульфида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 163,4 г желтой жидкости, которая согласно ¹H-ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Смесь содержит 3,4 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 92% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 18: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, тетрасульфида натрия и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N₂ 21,8 г (0,13 моля) тетрасульфида натрия и 180,6 г (0,78 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре наблюдается экзотермия. Затем к реакционной смеси с интервалами по 5 мин каждый десятью равными порциями добавляют в общей сложности 21,5 г (0,27 моля) сульфида натрия. При добавлении каждой из порций натрия также происходит нагревание реакционной смеси. После введения последней добавки сульфида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 163,0 г желтой жидкости, которая согласно ¹H-ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Смесь содержит 2,8 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 92% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 19: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, тетрасульфида натрия и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N₂ 21,8 г (0,13 моля) тетрасульфида натрия и 180,6 г (0,78 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре наблюдается экзотермия. Затем к реакционной смеси с интервалами по 10 мин каждый десятью равными порциями добавляют в общей сложности 21,5 г (0,27 моля) сульфида натрия. При добавлении каждой из порций натрия также происходит нагревание реакционной смеси. После введения последней добавки сульфида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 162,7 г желтой жидкости, которая согласно ¹H-ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,1. Смесь содержит 2,9 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 91% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 20: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, тетрасульфида натрия и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N₂ 21,8 г (0,13 моля) тетрасульфида

натрия и 180,6 г (0,78 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре наблюдается экзотермия. Затем к реакционной смеси с интервалами по 10 мин каждый десятью порциями добавляют в общей сложности 21,5 г (0,27 моля) сульфида натрия, причем первые пять порций включают 66% всего добавляемого количества. При добавлении каждой из порций натрия также происходит нагревание реакционной смеси. После введения последней добавки сульфида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 161,1 г желтой жидкости, которая согласно ¹H-ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,1. Смесь содержит 3,1 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 90% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Сравнительный пример 3: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, тетрасульфида натрия и сульфида натрия

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и магнитной мешалкой, предварительно загружают в атмосфере защитного газа N₂ при перемешивании 21,8 г (0,13 моля) тетрасульфида натрия и 19,5 г (0,25 моля) сульфида натрия в 180 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре в течение 20 мин по каплям добавляют 180,6 г (0,75 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана. При этом температура реакционной смеси возрастает до температуры кипения. Смесь выдерживают при температуре кипения в течение 2,5 ч, после чего охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 170,2 г желтой жидкости, которая согласно ¹H-ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,1. Смесь содержит 27 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 95% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 21: Получение бис (3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, трисульфида натрия и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N₂ 17,8 г (0,13 моля) трисульфида натрия и 120,4 г (0,5 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре наблюдается тепловой эффект реакции (экзотермия). Затем к реакционной смеси с интервалами по 5 мин каждый двумя равными порциями добавляют в общей сложности 9,8 г (0,13 моля) сульфида натрия. При добавлении каждой из порций сульфида натрия также происходит нагревание смеси. После введения последней добавки сульфида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 114,6 г желтой жидкости, которая согласно ¹H-ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Смесь содержит 5,5 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 96% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 22: Получение бис (3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, трисульфида натрия и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой,

загружают в атмосфере защитного газа N_2 17,8 г (0,13 моля) трисульфида натрия и 120,4 г (0,5 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C.

При этой температуре наблюдается тепловой эффект реакции (экзотермия). Затем к реакционной смеси с интервалами по 10 мин каждый двумя равными порциями добавляют в общей сложности 9,8 г (0,13 моля) сульфида натрия. При добавлении каждой из порций сульфида натрия также происходит нагревание смеси. После введения последней добавки сульфида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно.

Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 117,8 г желтой жидкости, которая согласно 1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,1. Смесь содержит 5,1 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 98% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 23: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, трисульфида натрия и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N_2 17,8 г (0,13 моля) трисульфида натрия и 120,4 г (0,5 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C.

При этой температуре наблюдается тепловой эффект реакции (экзотермия). Затем к реакционной смеси с интервалами по 5 мин каждый четыремя равными порциями добавляют в общей сложности 9,8 г (0,13 моля) сульфида натрия. При добавлении каждой из порции сульфида натрия также происходит нагревание смеси. После введения последней добавки сульфида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры.

Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 116,7 г желтой жидкости, которая согласно 1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,1. Смесь содержит 2,1 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 97% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 24: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил)дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, трисульфида натрия и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N_2 17,8 г (0,13 моля) трисульфида натрия и 120,4 г (0,5 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C.

При этой температуре наблюдается тепловой эффект реакции (экзотермия). Затем к реакционной смеси с интервалами по 10 мин каждый четыремя равными порциями добавляют в общей сложности 9,8 г (0,13 моля) сульфида натрия. При добавлении каждой из порция сульфида натрия также происходит нагревание смеси. После введения последней добавки сульфида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры.

Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате

получают 118,9 г желтой жидкости, которая согласно 1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,1. Смесь содержит 1,9 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 99% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 25: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил)дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, трисульфида натрия и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N_2 17,8 г (0,13 моля) трисульфида натрия и 120,4 г (0,5 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C.

При этой температуре наблюдается тепловой эффект реакции (экзотермия). Затем к реакционной смеси с интервалами по 10 мин каждый четырем порциями добавляют в общей сложности 9,8 г (0,13 моля) сульфида натрия, причем две первые порции вдвое больше остальных. При добавлении каждой из порций сульфида натрия также происходит нагревание смеси. После введения последней добавки сульфида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 115,8 г желтой жидкости, которая согласно 1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Смесь содержит 2,2 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 98% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 26: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, трисульфида натрия и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N_2 17,8 г (0,13 моля) трисульфида натрия и 120,4 г (0,5 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C.

При этой температуре наблюдается тепловой эффект реакции (экзотермия). Затем к реакционной смеси с интервалами по 10 мин каждый четырем порциями добавляют в общей сложности 9,8 г (0,13 моля) сульфида натрия, причем две последние порции вдвое больше остальных. При добавлении каждой из порций сульфида натрия также происходит нагревание смеси. После введения последней добавки сульфида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 114,3 г желтой жидкости, которая согласно 1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,1. Смесь содержит 2,4 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 95% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 27: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил)дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, трисульфида натрия и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N_2 17,8 г (0,13 моля) трисульфида натрия и 120,4 г (0,5 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C.

При этой температуре наблюдается тепловой эффект реакции (экзотермия). Затем к реакционной смеси с интервалами по 5 мин каждый пятью равными порциями добавляют в общей сложности 9,8 г (0,13 моля) сульфида натрия. При добавлении каждой из порций сульфида натрия также происходит нагревание смеси. После введения последней добавки сульфида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного

вакуума в 40 мбар. В результате получают 115,4 г желтой жидкости, которая согласно ^1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,1. Смесь содержит 1,9 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 96% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

5 Пример 28: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, трисульфид натрия и сульфид натрия при добавлении сульфид натрия порциями

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N_2 17,8 г (0,13 моля) трисульфида натрия и
10 120,4 г (0,5 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре наблюдается тепловой эффект реакции (экзотермия). Затем к реакционной смеси с интервалами по 10 мин каждый пятью равными порциями добавляют в общей сложности 9,8 г (0,13 моля) сульфид натрия. При добавлении каждой из порций сульфид натрия также происходит нагревание смеси. После введения последней добавки
15 сульфид натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного
20 вакуума в 40 мбар. В результате получают 116,0 г желтой жидкости, которая согласно ^1H -ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Смесь содержит 1,6 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 98% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 29: Получение бис (3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, трисульфид натрия и сульфид натрия при добавлении
25 сульфид натрия порциями

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N_2 17,8 г (0,13 моля) трисульфида натрия и
30 120,4 г (0,5 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре наблюдается тепловой эффект реакции (экзотермия). Затем к реакционной смеси с интервалами по 10 мин каждый пятью порциями добавляют в общей сложности 9,8 г (0,13 моля) сульфид натрия, причем обе первые порции включают 60% всего добавляемого количества. При добавлении каждой из порций сульфид натрия также происходит нагревание смеси. После введения последней добавки сульфид натрия смесь
35 выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 116,0 г желтой жидкости, которая согласно ^1H -ЯМР-
40 спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Смесь содержит 2,0 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 97% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 30: Получение бис (3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, трисульфид натрия и сульфид натрия при добавлении
45 сульфид натрия порциями

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N_2 17,8 г (0,13 моля) трисульфида натрия и
50 120,4 г (0,5 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре наблюдается тепловой эффект реакции (экзотермия). Затем к реакционной смеси с интервалами по 10 мин каждый пятью порциями добавляют в общей сложности 9,8 г (0,13 моля) сульфид натрия, причем обе последние порции включают 60% всего добавляемого количества. При добавлении каждой из порций сульфид натрия также происходит нагревание смеси. После введения последней добавки сульфид натрия смесь

выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В

результате получают 117,6 г желтой жидкости, которая согласно ¹H-ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,1. Смесь содержит 2,2 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 98% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 31: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, трисульфида натрия и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N₂ 17,8 г (0,13 моля) трисульфида натрия и 120,4 г (0,5 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C.

При этой температуре наблюдается тепловой эффект реакции (экзотермия). Затем к реакционной смеси с интервалами по 5 мин каждый десятью равными порциями добавляют в общей сложности 9,8 г (0,13 моля) сульфида натрия. При добавлении каждой из порций сульфида натрия также происходит нагревание смеси. После введения последней добавки сульфида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного

вакуума в 40 мбар. В результате получают 112,1 г желтой жидкости, которая согласно ¹H-ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Смесь содержит 1,7 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 94% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 32: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, трисульфида натрия и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N₂ 17,8 г (0,13 моля) трисульфида натрия и 120,4 г (0,5 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C.

При этой температуре наблюдается тепловой эффект реакции (экзотермия). Затем к реакционной смеси с интервалами по 10 мин каждый десятью равными порциями добавляют в общей сложности 9,8 г (0,13 моля) сульфида натрия. При добавлении каждой из порций сульфида натрия также происходит нагревание смеси. После введения последней добавки сульфида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры.

Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 111,2 г желтой жидкости, которая согласно ¹H-ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Смесь содержит 1,4 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 93% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 33: Получение бис(3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, трисульфида натрия и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N₂ 17,8 г (0,13 моля) трисульфида натрия и 120,4 г (0,5 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C. При этой температуре наблюдается тепловой эффект реакции (экзотермия). Затем к

реакционной смеси с интервалами по 10 мин каждый десятью порциями добавляют в общей сложности 9,8 г (0,13 моля) сульфида натрия, причем первые пять порций включают в общей сложности 66% всего добавляемого количества. При добавлении каждой из порций сульфида натрия также происходит нагревание смеси. После введения последней

5 добавки сульфида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110 °С до конечного вакуума в 40 мбар. В результате получают 112,5 г желтой жидкости,

10 которая согласно ¹H-ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,0. Смесь содержит 1,6 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 94% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Пример 34: Получение бис (3,3'-триэтоксисилилпропил) дисульфана из 3-хлорпропилтриэтоксисилана, трисульфида натрия и сульфида натрия при добавлении сульфида натрия порциями

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружают в атмосфере защитного газа N₂ 17,8 г (0,13 моля) трисульфида натрия и 120,4 г (0,5 моля) 3-хлорпропилтриэтоксисилана в 190 мл этанола и нагревают до 50°C.

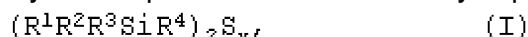
20 При этой температуре наблюдается тепловой эффект реакции (экзотермия). Затем к реакционной смеси с интервалами по 10 мин каждый десятью порциями добавляют в общей сложности 9,8 г (0,13 моля) сульфида натрия, причем последние пять порций включают в общей сложности 66% всего добавляемого количества. При добавлении каждой из порций сульфида натрия также происходит нагревание смеси. После введения

25 последней добавки сульфида натрия смесь выдерживают еще в течение 2 ч при температуре кипения, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают и остаток на фильтре трижды промывают порциями по 30 мл этанола соответственно. Собранные фильтраты концентрируют в ротационном испарителе при 110°C до конечного вакуума в 40 мбар. В результате

30 получают 114,3 г желтой жидкости, которая согласно ¹H-ЯМР-спектроскопическому анализу соответствует смеси полисульфанов со средней длиной полисульфановой цепи 2,1. Смесь содержит 1,8 мас.% моносulfана (δ 2,5 част./млн). Выход составляет 95% (в пересчете на 3-хлорпропилтриэтоксисилан).

Формула изобретения

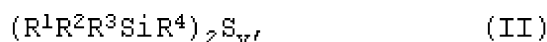
1. Способ получения органосилилалкилполисульфанов общей формулы I



в которой R¹, R², R³ имеют идентичные либо отличные друг от друга значения и представляют собой разветвленные и неразветвленные алкильные и/или алкоксигруппы с длиной цепи 1-8 C-атомов, арильные радикалы, при этом имеется по меньшей мере одна алкоксигруппа;

R⁴ представляет собой двухатомный алкиленовый радикал с длиной цепи 1-8 C-атомов или обозначает -(CH₂)_n-C₆H₄-(CH₂)_n-, где n=1-4;

х обозначает число от 1 до 3, отличающийся тем, что органосилилалкилполисульфаны общей формулы II



в которой R¹, R², R³ и R⁴ имеют указанные выше значения, а у обозначает число от 2 до 6, подвергают взаимодействию с ионным сульфидом общей формулы III



в которой M⁺ представляет собой катион щелочного металла, ион аммония, полукатион щелочноземельного металла или полукатион цинка, и с органосилилалкилгалогенидом

общей формулы IV



в которой R^1 , R^2 , R^3 и R^4 имеют указанные выше значения, а X обозначает хлор, бром либо иод, при этом длинноцепочечный органосилилалкилполисульфан общей формулы II и
 5 органосилилалкилгалогенид общей формулы IV предварительно загружают совместно в реактор и затем к этому раствору несколькими порциями добавляют ионный сульфид общей формулы III.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что реакцию проводят при температурах в интервале от комнатной температуры до 200°C.

10 3. Способ по п.1, отличающийся тем, что органосилилалкилполисульфан общей формулы II уже при его образовании in situ из органосилилалкилгалогенида общей формулы IV и ионного полисульфида общей формулы V



15 в которой M^+ и y имеют указанные выше значения, подвергают взаимодействию с ионным сульфидом общей формулы III и с органосилилалкилгалогенидом общей формулы IV.

20

25

30

35

40

45

50