



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 262 231 A1

4(51) C 07 F 7/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F / 304 976 5

(22) 15.07.87

(44) 23.11.88

(71) Technische Universität Dresden, Direktorat Forschung, Mommsenstraße 13, Dresden, 8027, DD

(72) Dittrich, Uwe, Dipl.-Chem.; Rühlmann, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Schubert, Harald, Dipl.-Chem.; Czerwonka, Regina, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von schwefelhaltigen Organo-organooxysilanen

(55) Verfahren, Herstellung, schwefelhaltige Organo-organooxysilane, Silanhaftmittel, Verstärkungsadditive, silikatische Füllstoffe, Kautschukmischungen, 1,2-Dihalogenycycloalkyl-alkoxysilan, Hydrogensulfid, Polysulfid, Lösungsmittel

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schwefelreichen Organo-organooxysilanen der allgemeinen Formeln:

$((\text{HS})_2\text{A})_n\text{Si}(\text{Y})_{4-n-m}\text{R}_m$ und $\text{R}_m(\text{Y})_{4-n-m}\text{Si}(\text{A}(\text{S}_x)_2\text{A})_n\text{Si}(\text{Y})_{4-n-m}\text{R}_m$ ($\text{A} = \text{Cycloalkyl}, \text{Cycloalkylalkyl}$; $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Cycloalkyl}, \text{Aryl}$; $\text{Y} = \text{OR}^1$, $\text{R}^1 = \text{Alkyl}, \text{Cycloalkyl}, \text{Aryl}$; $n = 1, 2$; $m = 0, 1$; $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) durch Umsetzung der entsprechenden 1,2-Dihalogenycycloalkyl- oder 1,2-Dihydrogenycycloalkylalkoxysilane, die aus den entsprechenden Cycloalkenyl- oder Cycloalkenylalkylalkoxysilanen durch Halogenierung mit Chlor oder Brom gewonnen werden, in einem protischen polaren Lösungsmittel mit MetSH oder Met_2S_x ($\text{Met} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}$; $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6$). Die erfindungsgemäß hergestellten Substanzen sind als Silanhaftmittel oder als Verstärkungsadditive in silikatgefüllten Kautschukmischungen vielseitig verwendbar.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von schwefelreichen Organo-organooxysilanen, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Cycloalkenylalkoxysilan oder ein Cycloalkenylalkylalkoxysilan durch Halogenierung der Doppelbindung in ein 1,2-Dihalogenycycloalkylalkoxysilan oder ein 1,2-Dihalogenycycloalkylalkylalkoxysilan der allgemeinen Formel

$$(X_2A)_nSi(Y)_{4-n-m}R_m$$
(A = Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl; X = Cl, Br; Y = OR¹; R¹ = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl; R = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl; n = 1, 2; m = 0, 1)
übergeführt wird, das entsprechend der allgemeinen Gleichungen

$$(X_2A)_nSi(Y)_{4-n-m}R_m + 2\text{MetSH} \rightarrow ((HS)_2A)_nSi(Y)_{4-n-m}R_m + 2\text{MetX}$$

$$2(X_2A)_nSi(Y)_{4-n-m}R_m + 2\text{Met}_2S_x \rightarrow R_m(Y)_{4-n-m}Si(A(S_x)_2A)_nSi(Y)_{4-n-m}R_m + 4\text{MetX}$$
(A = Cycloalkyl, Cycloalkyl; R = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl; Y = OR¹; R¹ = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl; X = Cl, Br; Met = NH₄, Na, K; n = 1, 2; m = 0, 1; x = 1, 2, 3, 4, 5, 6)
mit MetSH oder Met₂S_x (Met = NH₄, Na, K; x = 1, 2, 3, 4, 5, 6) umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Halogenierung vorzugsweise bei Temperaturen von -30°C bis 5°C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei der Verwendung von Lösungsmitteln bei der Halogenierung vorzugsweise CHCl₃ oder CCl₄ eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Umsetzung der Dihalogenverbindungen mit MetSH oder Met₂S_x vorwiegend bei 20–80°C durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Umsetzung der Dihalogenverbindungen mit MetSH oder Met₂S_x vorzugsweise in einem polaren protischen Lösungsmittel durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schwefelreichen Organo-organooxysilanen, die z. B. als Silanhaftmittel oder als Verstärkungsadditive in kieselsäure- oder silikatgefüllten Kautschukmischungen unter anderem auch für Laufflächen und Karkassen von Fahrzeugreifen einsetzbar sind. Sie werden auch für UV-vernetzende polymere Systeme genutzt. Weitere Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen Stoffe können die Herstellung von Dichtungsmassen, von Gießformen für den Präzisionsmetallguß, von Farb- und Schutzanstrichen, Klebstoffen, Asphaltmischungen und silikatgefüllten Kunststoffen sein. Weiterhin ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten bei der Fixierung von funktionellen Gruppen und Wirkstoffen auf anorganischen Trägern, z. B. bei der Immobilisierung von Enzymen, der heterogenen Katalyse oder der Flüssigkeitschromatographie.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, Bis(alkoxysilylalkyl)oligosulfide, vorzugsweise Bis(alkoxysilylpropyl)oligosulfide bzw. Mercaptoalkylalkoxysilane, durch Umsetzung von Halogenalkyltrialkoxysilanen, vorzugsweise Halogenpropyltrialkoxysilanen mit Met₂S_x bzw. MetSH (Met = NH₄, Na, K; x = 1, 2, 3, 4, 5, 6) herzustellen (E. Meyer-Simon, F. Thurn, R. Michel, DE 2141159, 17.8.71; F. Thurn, E. Meyer-Simon, R. Michel, DE 2212239, 14.3.72; US-Pat. 3978103, 31.8.76; US-Pat. 4048206, 13.9.77). Das Polysulfid Met₂S_x (Met = NH₄, Na, K; x = 1, 2, 3, 4, 5, 6) kann dabei auch in situ aus MetOR, MetSH und S erzeugt werden (R = Alkyl, Cycloalkyl mit C₁–C₈) (H. D. Pletka, R. Michel, DE 2542534, 24.9.75; W. Buder, H. D. Pletka, R. Michel, R. Schwarz, G. Düsing DE 2712866, 24.3.77; P. Panster, R. Michel, P. Kleinschmidt, U. Deschler, DE 3311340, 29.3.83). Es ist ferner bekannt, Bis(alkoxysilylalkyl)oligosulfide, vorzugsweise Bis(alkoxysilylpropyl)oligosulfide, durch Umsetzung von Mercaptoalkylalkoxysilanen, vorzugsweise Mercaptopropylalkoxysilanen, mit S₂Hal₂ (z = 1, 2, 3; Hal = Cl, E⁺) (E. Meyer-Simon, W. Schwarze, F. Thurn, R. Michel, DE 2141160, 17.8.71) oder mit Schwefel (H. D. Pletka, R. Michel, DE 2405758, 7.2.74) zu synthetisieren. Weiterhin ist bekannt, Bis((β-trialkoxysilylethyl)benzyl)-oligosulfide durch Umsetzung von β-Trialkoxysilylethylbenzylhalogeniden mit NaHS und S herzustellen (D. Zerpner, R. Streck, DE 3504241, 14.8.86). Es ist auch bekannt, Bis(silylethyl)oligosulfide durch Umsetzung des entsprechenden Vinylsilans mit S bzw. S und H₂S bei 100–200°C unter Druck in Gegenwart bekannter Sulfidierungskatalysatoren (R. Schwarz, P. Kleinschmidt, C. Liedke, S. Wolff, DE 2856229, 27.12.78) und Alkoxysilylalkylpolysulfide durch Umsetzung eines Halogenalkylalkoxysilans mit S und H₂S in Gegenwart eines Amins oder NH₃ zu synthetisieren (DE 2648241, 25.10.76, Priorität: US-Appl. 644482, 29.12.75). Es ist schließlich bekannt, Mercaptoalkylalkoxysilane, vorzugsweise Mercaptopropylalkoxysilane, durch Umsetzung von Halogenalkylalkoxysilanen, vornehmlich Halogenpropylalkoxysilanen, mit MetSH (Met = NH₄, Na, K) (A. N. Pines, J. G. Marsden, S. Serman, Brit.-Pat. 1102251, 3.2.65), mit H₂S/NH₃ oder H₂S/N(CH₃)₃ (J. L. Speicher US-Pat. 4082790, 10.3.75), mit H₂S/H₂N–(CH₂)₂–NH (G. M. Omietanski, H. E. Petty, US-Pat. 3849471, 14.12.72), mit Thioharnstoff und nachfolgender alkalischer Spaltung der dabei gebildeten Isothiuroniumsalze, vorzugsweise mit NH₃ (G. Koerner, G. Rossmay, DE 1163818, 5.5.62; J. A. Rkus, J. G. Sharpe, US-Pat. 3590065, 18.7.69; T. G. Selin, US-Pat. 4401826, 10.9.82; C. D. Seiler, H. J. Vahlensieck,

DE 3346910, 24. 12.83) oder mit Thioessigsäure und nachfolgender alkalischer Spaltung der gebildeten Thioester, vorzugsweise mit einem tertiären Amin (K. M. Lee, DE 2038715, 4. 8. 1970, Priorität: US-Appl. 847437, 4. 8. 69), herzustellen. Alle oben aufgeführten Verfahren haben den entscheidenden Nachteil, daß die dabei erhaltenen Mercaptoalkylalkoxysilane und Mercaptoalkylarylalkylalkoxysilane bzw. Bis(alkoxysilylalkyl)oligosulfide und Bis(alkoxysilylalkylarylalkyl)oligosulfide auf Grund ihrer Herstellung aus Monohalogenverbindungen wie z. B. dem in vielen Verfahren verwendeten Cl-Propyl-trialkoxysilan, nur eine -SH bzw. eine -S_x-Gruppierung enthalten. Die damit verfügbare relativ geringe Anzahl direkter Verknüpfungspunkte zwischen der organischen und der anorganischen (silikatischen) Materie wirkt sich nachteilig auf die Wirksamkeit der oben genannten schwefelhaltigen Organo-organooxysilane bei ihrer Verwendung als Verstärkungsadditive und Silanhaftmittel aus.

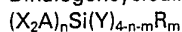
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von schwefelreichen Organo-organooxysilanen aus allgemein gut zugänglichen Ausgangsstoffen auf einfache Weise in relativ kurzen Reaktionszeiten und mit hohen Ausbeuten.

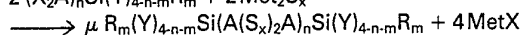
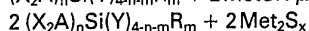
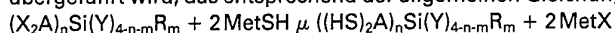
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von schwefelreichen Organo-organooxysilanen mit 2 Mercapto- oder 2 Oligosulfid-Gruppierungen im Molekül, auf der Basis ungesättigter Cycloalkyl-alkoxysilyl-Verbindungen wie Cyclohexenylethyltriethoxysilan oder Dicyclopentenyltriethoxysilan, zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Cycloalkenylalkoxysilan, wie 3-Triethoxysilyltri-cyclo[5,2,1,0^{2,6}]dec-8-en oder ein Cycloalkenylalkylalkoxysilan, wie 4(2-Triethoxysilylethyl)cyclohexan durch Halogenierung der Doppelbindung in ein 1,2-Dihalogen-cycloalkylalkoxysilan, wie 8,9-Dibrom-3-triethoxysilyltri-cyclo[5,2,1,0^{2,6}]decan, oder ein 1,2-Dihalogen-cycloalkylalkylalkoxysilan, wie 1,2-Dibrom-4(2-triethoxysilylethyl)cyclohexan der allgemeinen Formel



(A = Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl; R = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl; Y = OR¹; R¹ = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl; X = Cl, Br; n = 1,2; m = 0,1) übergeführt wird, das entsprechend der allgemeinen Gleichungen



(A = Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl; R = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl; Y = OR¹; R¹ = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl; X = Cl, Br; Met = NH₄, Na, K; n = 1,2; m = 0,1; x = 1, 2, 3, 4, 5, 6)

mit MetSH oder Met₂S_x (Met = NH₄, Na, K; x = 1, 2, 3, 4, 5, 6) umgesetzt wird. Die Halogenierung wird vorwiegend bei Temperaturen von -30°C bis 5°C und, wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, vorzugsweise in CHCl₃ oder CCl₄ durchgeführt. Bei der Umsetzung der Dihalogenverbindungen mit MetSH oder Met₂S_x wird vorwiegend bei 20°C bis 80°C und vorzugsweise in einem polaren protischen Lösungsmittel gearbeitet.

Die Vorteile des neuen Verfahrens bestehen darin, daß es einfach, mit allgemein gut zugänglichen Ausgangsstoffen und in relativ kurzen Reaktionszeiten bisher nicht bekannte schwefelreiche Organo-organooxysilane in hohen Ausbeuten zugänglich macht, die auf Grund ihres hohen Schwefelgehaltes, bzw. einer großen Zahl potentieller Verknüpfungsstellen, z. B. ausgezeichnete Silanhaftmittel oder Verstärkungsadditive für silikatgefüllte Kautschukmischungen sind.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Thermometer, Rührer und einem Anschluß für getrockneten Stickstoff werden 630,3 g (2,313 mol) 4(2-Triethoxysilylethyl)cyclohexan vorgelegt und innerhalb von 3–4 h 333 g (2,082 mol) Brom unter Rühren, schwachem Überleiten von Stickstoff bei -10 bis 0°C zugetropft. Die erhaltene gelbliche klare Flüssigkeit wird im Vakuum destilliert. Man erhält 870 g 1,2-Dibrom-4(2-triethoxysilylethyl)cyclohexan (96,7% d. Th. bezogen auf das eingesetzte Brom). K_p = 149–150°C/86,66 Pa

Elementaranalyse:

C in Ma.-%		H in Ma.-%		Halogen in Ma.-%	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
38,43	39,10	6,45	6,53	37,08	36,97

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Trockenrohr und Temperaturkonstanthaltung (Kontaktthermometer, Relais und Ölbad) wurden 140,4 g (0,325 mol) 1,2-Dibrom-4(2-triethoxysilylethyl)cyclohexan, 500 ml absolutes getrocknetes Ethanol und 36,4 g NaHS (0,65 mol) vorgelegt und 4 h bei 50°C gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wurde unter Schutzgas (N₂) vom ausgefallenen NaBr abgesaugt und das Ethanol bei 1,33 kPa abdestilliert. Man erhält 96 g (87,3% d. Th.) 4(2-Triethoxysilylethyl)-1,2-dimercaptocyclohexan. n_D²⁰ = 1,4700; D₄²⁰ = 1,191

Elementaranalyse:

C in Ma.-%		H in Ma.-%		S in Ma.-%	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
48,60	49,66	8,22	8,93	17,58	18,94

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 derart, daß N,N-Dimethylformamid als Lösungsmittel verwendet wird, die Reaktionszeit 3 h beträgt und bei 20°C gearbeitet wird. Ausbeute: 103 g (93,6% d. Th.) 4(2-Triethoxysilylethyl)-1,2-dimercaptocyclohexan

Elementaranalyse:

C in Ma.-%		H in Ma.-%		S in Ma.-%	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
49,26	49,66	8,54	8,93	18,01	18,94

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 werden 156,1 g (0,361 mol) 1,2-Dibrom-4(2-triethoxysilylethyl)cyclohexan und 28,2 g (0,361 mol) Na₂S 5 h bei 80°C gerührt. Ausbeute: 95 g (86,4% d. Th.) Bis(4(2-triethoxysilylethyl)cyclohexan-1,2-diyl)bissulfid

Elementaranalyse:

C in Ma.-%		H in Ma.-%		S in Ma.-%	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
54,41	55,22	9,10	9,27	9,91	10,53

Beispiel 4

Analog Beispiel 1 aus 141,3 g (0,327 mol) 1,2-Dibrom-4(2-triethoxysilylethyl)cyclohexan und 36,0 g (0,327 mol) Na₂S₂. Ausbeute: 88 g (80% d. Th.) Bis(4(2-triethoxysilylethyl)cyclohexan-1,2-diyl)=bisdisulfid

Elementaranalyse:

C in Ma.-%		H in Ma.-%		S in Ma.-%	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
52,22	49,96	8,47	8,38	17,60	19,05

Beispiel 5

Analog Beispiel 1 aus 128,9 g (0,3 mol) 1,2-Dibrom-4(2-triethoxysilylethyl)cyclohexan und 42,4 g (0,3 mol) Na₂S₃. Ausbeute: 87 g (79,1% d. Th.) Bis(4(2-triethoxysilylethyl)cyclohexan-1,2-diyl)bistrisulfid

Elementaranalyse:

C in Ma.-%		H in Ma.-%		S in Ma.-%	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
49,62	45,61	8,33	7,65	23,89	26,09

Beispiel 6

Analog Beispiel 1 aus 118,7 g (0,275 mol) 1,2-Dibrom-4(2-triethoxysilylethyl)cyclohexan und 47,8 g (0,275 mol) Na₂S₄. Ausbeute: 86 g (78,2% d. Th.) Bis(4(2-triethoxysilylethyl)cyclohexan-1,2-diyl)bistetrasulfid

Elementaranalyse:

C in Ma.-%		H in Ma.-%		S in Ma.-%	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
43,95	41,96	7,29	7,04	26,53	32,00

Beispiel 7

Analog Beispiel 2 aus 110 g (0,255 mol) 1,2-Dibrom-4(2-triethoxysilylethyl)cyclohexan und 45 g (0,255 mol) Na₂S₄. Ausbeute: 82 g (80,42% d. Th.) Bis(4(2-triethoxysilylethyl)-cyclohexan-1,2-diyl)bistetrasulfid

Elementaranalyse:

C in Ma.-%		H in Ma.-%		S in Ma.-%	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
42,31	41,96	7,18	7,04	28,76	32,00

Beispiel 8

Analog Beispiel 1 aus 109,9 g (0,254 mol) 1,2-Dibrom-4(2-triethoxysilylethyl)cyclohexan und 52,5 g (0,254 mol) Na₂S₅. Ausbeute: 83 g (75,5% d. Th.) Bis(4(2-triethoxysilylethyl)cyclohexan-1,2-diyl)bispentasulfid

Elementaranalyse:

C in Ma.-%		H in Ma.-%		S in Ma.-%	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
41,08	38,85	7,43	6,52	34,27	37,04

Beispiel 9

In einem Dreihalskolben, versehen mit Innenthermometer, Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr werden 200 g (0,674 mol) 3-Triethoxysilyltrimethylcycl[5,2,1,0^{2,6}]dec-8-en gelöst, in 300 ml trockenem Chloroform vorgelegt und auf -10°C abgekühlt. Innerhalb von 4 h werden un 108 g (0,674 mol) Br₂ gelöst in 80 ml Chloroform so zugetropft, daß sich die Reaktionsmischung nicht über -4°C erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmitels bei 1,33 kPa wird im Vakuum destilliert, und man erhält 282 g (91,6% d. Th.) 8,9-Dibrom-3-triethoxysilyltrimethylcycl[5,2,1,0^{2,6}]decan. K_p = 176–178°C/14 Pa; 1,486; D₄²⁰ = 1,467

Elementaranalyse:

C in Ma.-%		H in Ma.-%		Hal. in Ma.-%	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
40,08	42,11	6,10	6,14	35,21	35,09

Analog Beispiel 1 werden 113,65 g (0,25 mol) 8,9-Dibrom-3-triethoxysilyltrimethylcycl[5,2,1,0^{2,6}]decan und 45 g (0,26 mol) Na₂S₄ 8 h bei 80°C umgesetzt.

Ausbeute: 95 g (89,8% d. Th.) Bis(3-triethoxysilyltrimethylcycl[5,2,1,0^{2,6}]decan-8,9-diyl)bistetrasulfid

Elementaranalyse:

C in Ma.-%		H in Ma.-%		S in Ma.-%	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
46,87	45,25	6,92	6,64	28,61	30,20

Beispiel 10

Analog Beispiel 2 aus 113,65 g (0,25 mol) 8,9-Dibrom-3-triethoxysilyltricyclo[5,2,1,0^{2,6}]decan und 45 g (0,26 mol) Na₂S₄.

Ausbeute: 102 g (96,42% d. Th.) Bis(3-triethoxysilyltricyclo[5,2,1,0^{2,6}]decan-8,9-diyl)bistetrasulfid

Elementaranalyse:

C in Ma.-%		H in Ma.-%		S in Ma.-%	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
45,41	45,25	6,71	6,64	29,63	30,20
