



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

226019

(11) (B2)

(22) Přihlášeno 01 09 80
(21) (PV 5939-80)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 01 09 79
(P 29 35 454.9)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 24 06 83

(45) Vydáno 15 02 86

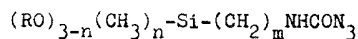
(51) Int. Cl.³
C 07 F 7/10

(72) Autor vynálezu BUDER WOLFGANG dr., RODENBACH, WOLFF SIEGFRIED, BORNHEIM-MERTEN,
KLEINSCHMIT PETER dr., HANAU (NSR)
(73) Majitel patentu DEGUSCHA, AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/Main (NSR)

(b4) Způsob výroby alkoxyasilanů

1

Vynález se týká způsobu výroby alkoxyasilanů obecného vzorce



ve kterém značí

R alkylovou skupinu s 1 až 3 uhlíkovými atomy,
n čísla 0, 1 nebo 2 a
m čísla 1, 2 nebo 3.

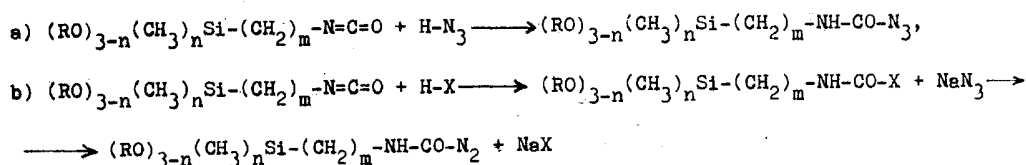
Jsou známy organokřemičité sloučeniny nejrozdůšnějších struktur, které obsahují isokyanátové skupiny. Tak může být například připraven 3-trimethoxysilylpropylisokyanát vzorce $(CH_3O)_3-Si-C_3H_6NCO$ podle A. Bergera (US pat. spis 3 821 218) nebo diethoxymethylsilylmethylisokyanát vzorce $(C_2H_5O)CH_3-SiCH_2NCO$ podle V. P. Kozynkova (Žurnal obščestvjennoj chimii 1968, 38(5), 1 179-85).

Dále jsou známy silany, které obsahují arylsulfonfylazidové skupiny. Například trimethoxysilylamylsulfonfylazid nebo trimethoxysilylcyklohexylsulfonfylazid je možno vyrobit podle J. B. Thomsona (US pat. spis 3 697 551).

Dále jsou také známy organokřemičité sloučeniny, které obsahují azidoformiátové skupiny vzorce $-OCON_3$, jako je například trimethoxysilylethylazidoformiát, triethoxysilylpropylazidoformiát a podobně (patentový spis DOS č. 21 65 198). Azidoformiáty se mohou připravit reakcí chlorformiátu s přebytkem azidu alkalického kovu (viz také patentový spis č. 3 284 421).

Silylalkylkarbamidazidy podle vynálezu odpovídají výše uvedenému obecnému vzorci a mo-
226019

hou se vyrobit podle následujících dvou rovnic z odpovídajících isokyanátů podle známých metod (Spectrochimica Acta, Vol. 29 A, 1 429 až 1 438, 1973).



kde R, n a m mají výše uvedený význam a X značí halogen, obzvláště chlor a brom.

Namísto uváděného sodíku v molekule azidu je možno použít také jiný alkalický kov, jako je obzvláště draslík nebo lithium, nebo také amonium. V úvahu připadají také soli kovů alkalických zemin, jako je například azid hořečnatý, vápenatý nebo barnatý.

Jako rozpouštědla při těchto reakcích slouží organické sloučeniny, které jsou při normálních teplotách kapalné, které výchozí substance alespoň částečně rozpouštějí, ale při reakci s nimi nereagují, a které výhodně nerozpouštějí při reakci vznikající halogenid alkalického kovu jako vedlejší produkt, který takto výhodně vypadne. Výhodná rozpouštědla jsou obzvláště ethery, jako je například diethylether, diisopropylether, di-n-propylether, methylethylether, ethylpropylether, 1,2-dimethoxyethan a podobně, dále chlorované uhlovodíky, jako je například methylenchlorid, dichlorethan, tetrachlormethan a chloroform. Ale použít se také dají acetonitril nebo jiná aprotická rozpouštědla, jako je dimethylsulfoxid, dimethylformamid nebo ketony, jako je například aceton nebo methylethylketon.

P ř í k l a d 1

Do standardní aparatury s vnitřním teploměrem, míchadlem a kapací nálevkou se předloží 1,0 mol $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NCO}$ (205,3 g; $n_D^{25} = 1,4186$), který je zředěn 150 ml absolutního diethyletheru. K této směsi se za míchání přikapává po dobu 30 minut 1,05 molu bezvodé kyseliny dusíkovodíkové HN_3 (45,2 g ve 100 ml diethyletheru). Při této reakci vystoupí teplota reakční směsi až k teplotě varu diethyletheru. Po ukončení přídavku se diethylether ve vakuu odpaří. Zbývá kapalina (243,5 g) se identifikuje pomocí NMR-spektroskopie, IČ-spektroskopie a elementární analýzy jako 3-trimethoxysilylpropylkarbamidazid. Výtěžek při této reakci činí 98,1 %.

Elementární analýza v % hmotnostních:

vypočteno:	33,86 C,	6,46 H,	22,56 N
nalezeno:	33,49 C,	6,49 H,	22,38 N.

Index lomu: $n_D^{25} = 1,4574$

Na obr. 1 je vyobrazeno NMR-spektrum při 60 MHz a na obr. 2 IČ spektrum vyrobené sloučeniny.

P ř í k l a d 2

Stejně, jako je popsáno v příkladu 1, se nechá reagovat 1,0 mol $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{NCO}$ (177,3 g; $n_D^{25} = 1,4060$) s 1,05 molu bezvodé kyseliny dusíkovodíkové HN_3 (45,2 g). Kapalina zbylá po oddestilování rozpouštědla se identifikuje pomocí NMR-spektroskopie, IČ-spektroskopie a elementární analýzy jako trimethoxysilylmethylkarbamidazid. Výtěžek činí 214,6 g, což odpovídá 97,4 %.

Elementární analýza v hmotnostních %:

vypočteno: 27,27 C, 5,49 H, 25,43 N
nalezeno: 26,97 C, 5,45 H, 25,16 N.

Index lomu: $n_D^{25} = 1,4602$.

Na obr. 3 je vyobrazeno NMR-spektrum při 60 MHz a na obr. 4 IČ spektrum vyrobeného silanu.

Příklad 3

Do aparatury popsané v příkladu 1, která je nyní dodatečně opatřena trubicí pro zavádění plynu, se předloží 1,0 mol $(CH_3O)_3SiC_3H_6NCO$ (205,3 g), přičemž tato sloučenina je zředěná 150 ml 1,2-dichlorethanu. Do této směsi se potom při teplotě 0 °C zavádí suchý chlorovodík, až se v IČ spektru nepozoruje žádné $\int_{as} NCO$, to znamená, až se úplně vytvoří chlorid kyseliny karbamidové. Do tohoto reakčního roztoku se potom vnese 1,20 mol (78,0 g) práškovitého azidu sodného a reakční směs se míchá po dobu 24 hodin při teplotě 30 °C. Potom se z reakční směsi filtrací odstraní vysrážený chlorid sodný a přebytečný azid sodný. Po odtažení rozpouštědla zůstane 229,4 g 3-trimethoxysilylpropylkarbamidazidu, což odpovídá 92,4 % výtěžku.

Index lomu činí $n_D^{25} = 1,4575$.

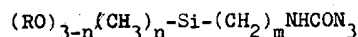
Pro obě H^1 -NMR-spektra při 60 MHz, uvedená na obr. 1 a 3, naměřená na NMR-spektrometru typu EM 360 A firmy VARIAN Associates, Palo Alto, Ca, USA, platí následující pracovní podmínky: Rozpouštědlo $CDCl_3$; teplota 37 °C; šířka pásma filtru 4 Hz; pole R.F. 0,05 mG; doba registrace 250 s; rozsah registrace 500 Hz; amplitudové spektrum 10/9, popřípadě 10/10. Vnitřním standardem je tetramethylsilan, Ke křivce NMR-spektra patří vždy také opakovaná integrační křivka. Obr. 1 ukazuje 1H -NMR-spektrum $(CH_3O)_3Si-C_3H_6-NH-CON_3$, jehož resonanční signál a integrace mohou být jednoznačně přisouzeny danému vzorci. Totéž platí pro $(CH_3O)_3SiCH_2NHCON_3$ a pro obr. 3.

IČ-absorpce IČ-spektre v obr. 2 a 4 byly měřeny v rozsahu 4 000 až 1 400 cm^{-1} , neboť pouze v tomto rozsahu je pro karbamidazidovou strukturu dostatečně silná. IČ-spektra byla měřena pomocí IČ-mřížkového spektrografu (PE 325 firmy PERKIN-ELMER).

Azidosilany podle vynálezu mají mimo jiné použití jako meziprodukty, například pro výrobu fosfiniminů podle Staudingera (/viz například Helv. chim. Acta, díl 2, str. 635/1919).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby alkoxyasilanů obecného vzorce



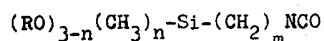
ve kterém značí

R alkylovou skupinu s 1 až 3 uhlíkovými atomy,

n číslo 0, 1 nebo 2 a

m číslo 1, 2 nebo 3,

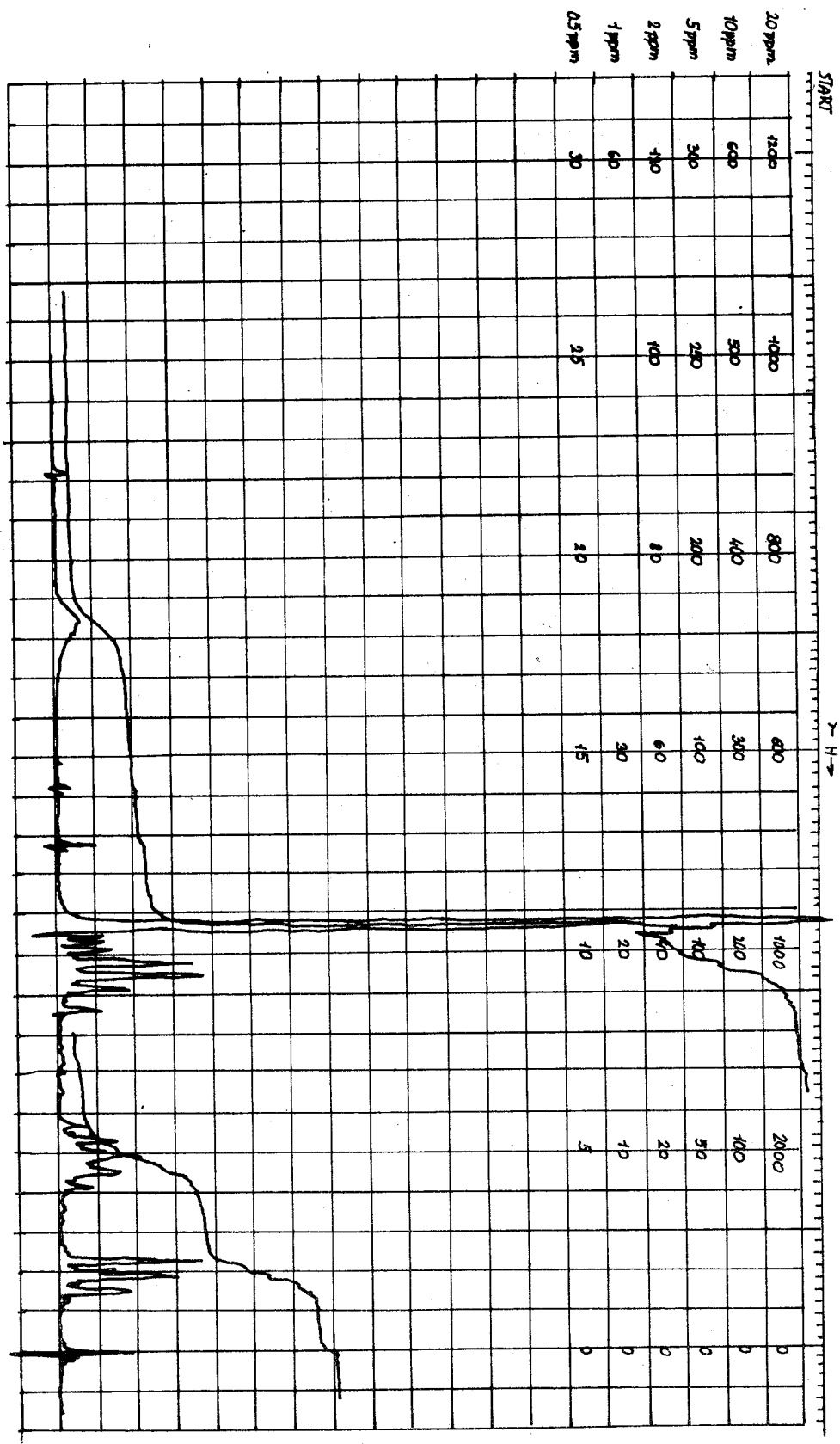
vyznačený tím, že se nechá reagovat silan obsahující isokyanátové skupiny obecného vzorce



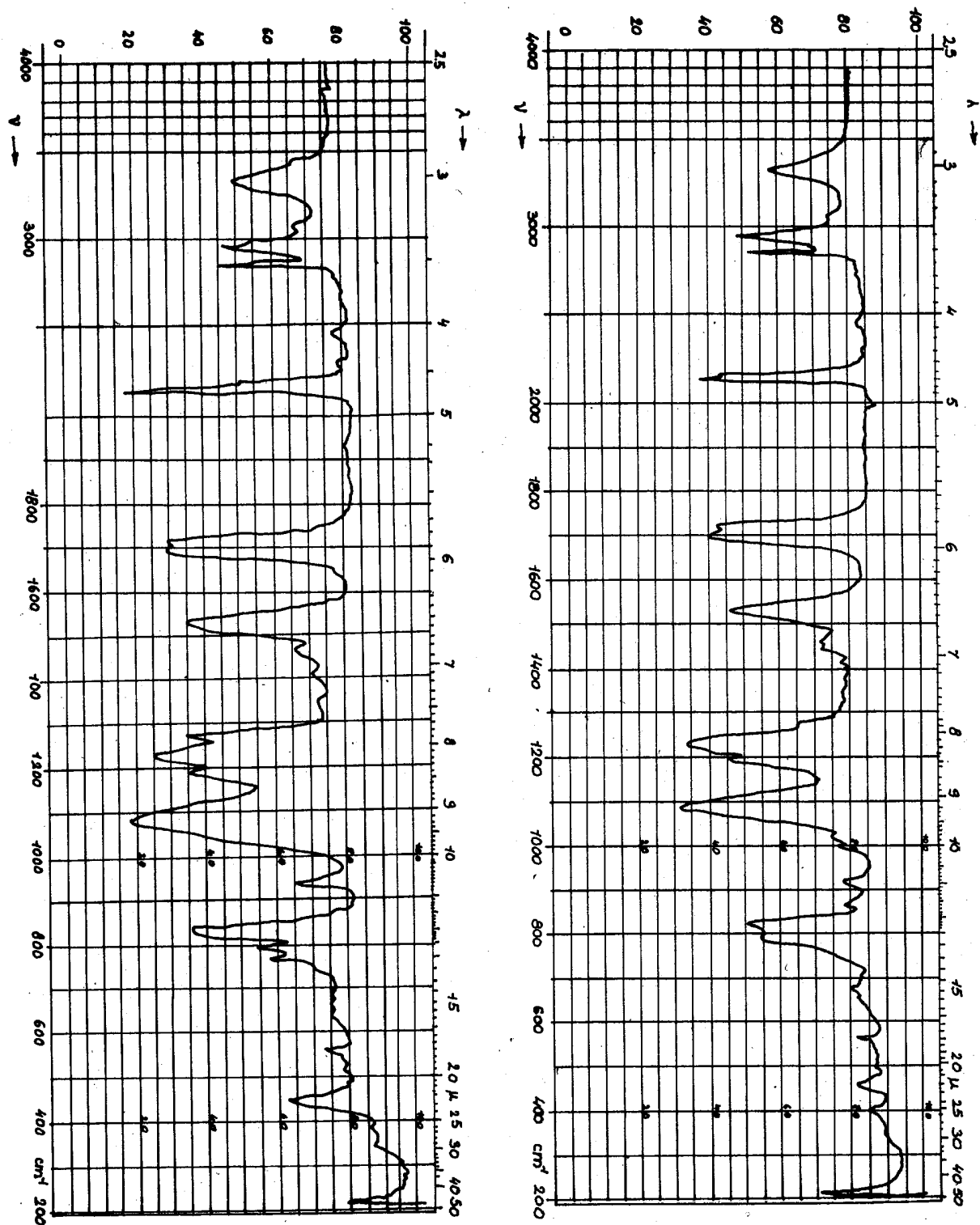
ve kterém mají R, n a m výše uvedený význam, rozpuštěný v inertním rozpouštědle, s bezvodou kyselinou dusíkovodíkovou, nebo s halogenovodíkem a s azidem alkalického kovu, kovu alkalické zeminy nebo amoniakem, při teplotě v rozmezí 0 °C až teplota varu použitého rozpouštědla.

3 výkresy

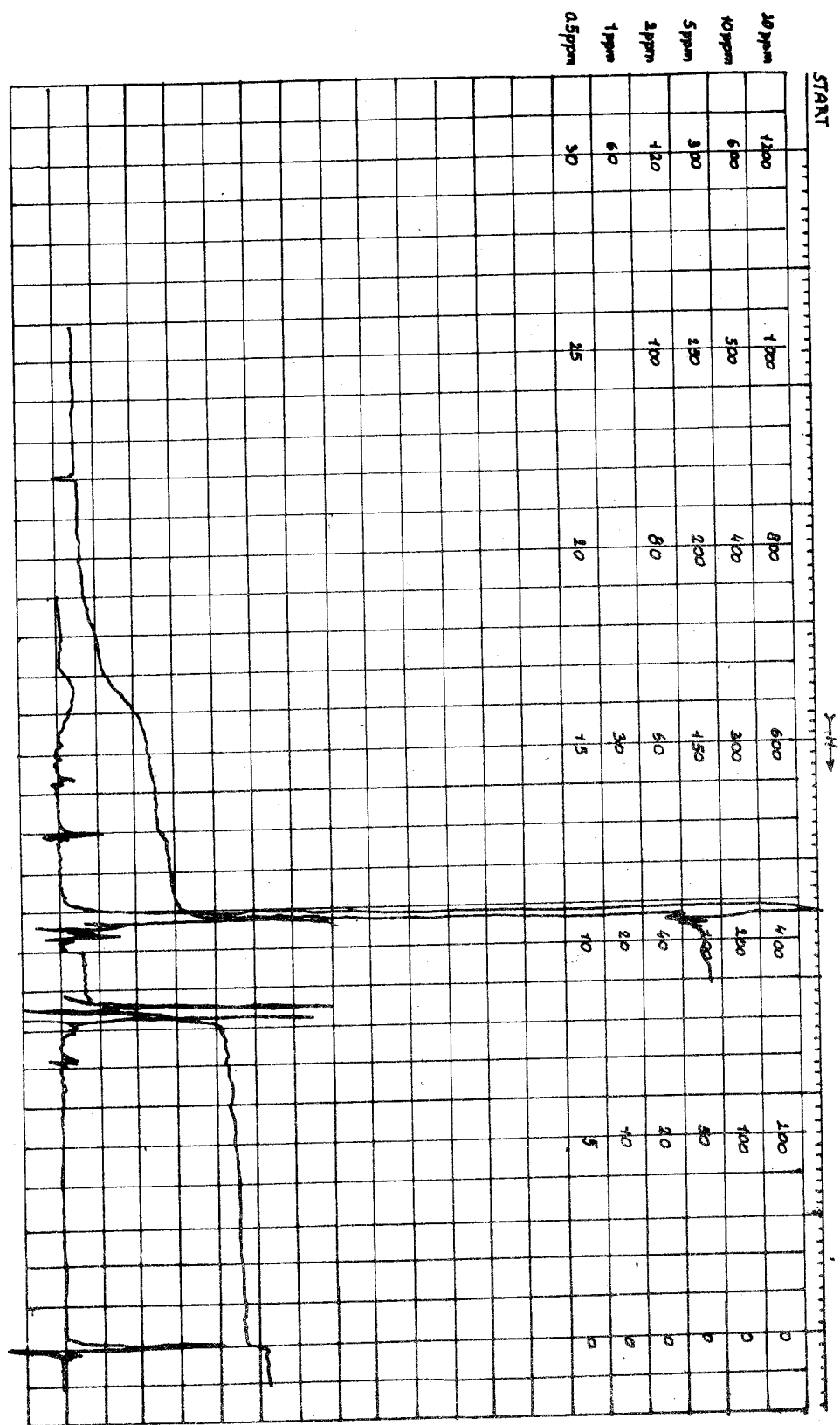
226019



Obs. 1

Obr. 2Obr. 4

226019



Obr. 3