

88年6月7日 修正
補充

申請日期	85 年 10 月 30 日
案 號	85113256
類 別	C07F 7/08

A4
C4

382018

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	雙(甲矽烷基烷基)乙硫烷類之製法
	英 文	Process for the production of bis(silylalkyl)-disulphanes
二、發明 創作人	姓 名	(1) 湯瑪斯·高貝爾 Gobel, Thomas (2) 喬格·蒙森伯格 Munzenberg, Jorg
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國
住、居所	住、居所	(1) 德國漢諾伯肯偉格一號 Birkenweg 1, D-63457 Hanau, Germany (2) 德國漢諾佛斯梭街十一號 Forsthausstrasse 11, D-63457 Hanau, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 提古沙-胡斯股份有限公司 Degussa-Huls Aktiengesellschaft
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 德國
	國 籍	(1) 德國馬爾市保羅布門路一號 Paul-Baumann-Strasse 1, DE-45764 Marl, Germany
住、居所 (事務所)	住、居所 (事務所)	(1) 武夫剛·偉伯 Weber, Wolfgang 馬特斯·史契夫 Schafer, Matthias
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

88年6月7日 修正
補充

申請日期	85 年 10 月 30 日
案 號	85113256
類 別	C07F 7/08

A4
C4

382018

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	雙(甲矽烷基烷基)乙硫烷類之製法
	英 文	Process for the production of bis(silylalkyl)-disulphanes
二、發明 創作人	姓 名	(1) 湯瑪斯·高貝爾 Gobel, Thomas (2) 喬格·蒙森伯格 Munzenberg, Jorg
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國
住、居所	住、居所	(1) 德國漢諾伯肯偉格一號 Birkenweg 1, D-63457 Hanau, Germany (2) 德國漢諾佛斯梭街十一號 Forsthausstrasse 11, D-63457 Hanau, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 提古沙-胡斯股份有限公司 Degussa-Huls Aktiengesellschaft
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 德國
	國 籍	(1) 德國馬爾市保羅布門路一號 Paul-Baumann-Strasse 1, DE-45764 Marl, Germany
住、居所 (事務所)	住、居所 (事務所)	(1) 武夫剛·偉伯 Weber, Wolfgang 馬特斯·史契夫 Schafer, Matthias
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權

德國 1995年11月7日 195 41 404.7 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（1）

本發明係關於一種藉由相對應之聚硫化物與親核試劑之去硫作用而選擇性合成甲矽烷基烷基二硫化物之方法。

關於氧化物材料合併至橡膠母體，三烷氧基丙基聚硫化物為優異之相觸媒劑。尤其是在輪胎工業中，三乙氧基甲矽烷基丙基四硫烷（ $[(CH_3CH_2O)_3SiCH_2CH_2CH_2]_2S_4$ ）係在矽石強化輪胎中廣泛地被使用。

在此類應用中，矽烷一方面變成屬於矽石之自由羥基，而在另一方面進行硫化作用而與橡膠交鏈。在特殊應用中，適於提供不具有四硫烷官能基但以具有較少反應性之乙硫烷官能基來代替之矽烷。甲矽烷基烷基乙硫烷與相對應之聚硫化物之合成在種種之專利與刊物中描述。

DE-PS 2 405 758 與 DE-PS 2 542 534 係關於起源於頸基烷基矽烷與硫之製備，其中釋放硫化氫。

起源於在原地產生二硫化物，然後在鹵烷基矽烷上進行親核取代作用之不同製備方法。這些方法僅在二硫化物親核試劑之合成不同而已。根據 DE-PS 3

311 340，二硫化物係藉由在乙醇中之硫化氫，鈉與硫之間之反應而製備。

根據美國專利 5,405,985，使用含水之硫化鈉溶液與硫而進行製備。熟悉此技藝之人士十分熟知使用在硫化物與硫之間之反應而製備不同聚硫化物之混合物，以致當親核取代作用進行時，僅可製備不同鏈長之聚硫烷之混合物。相同之方法應用於在硫醇或硫醇鹽與硫之間之

五、發明說明(2)

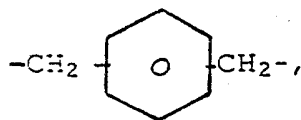
反應。而且已知相對應之硫烷反而相當困難地從這些產物混合物中分離出來。

然而 DE - P S 2 3 6 0 4 7 0 確實描述一種藉由氧化相對應之硫醇與硫醯氯製備純之雙(甲矽烷基烷基)乙硫烷之方法，此方法導致形成高度腐蝕之二級產物(SO₂, HCl)。而且在甲矽烷基殘餘物上之二級反應導致降低所希望產物之產出率(例如 63.3%)。另一氧化變化描述於 EP - A 2 1 7 1 7 8 中。在此變化中，相對應之硫醇鹽與碘起氧化作用而產生二硫化物。在甲矽烷基烷基硫醇之精心製備之後，此方法需要另外之二反應階段。

本發明之目的係提供一種引起提高所希望之甲矽烷基烷基二硫化物之產出率之簡單方法。

本發明提供一種製備通式 (R¹R²R³SiR⁴)₂S₂ (I) 之雙(甲矽烷基烷基)乙硫烷類之方法其中 R¹, R², R³ 意指具有 1 至 8 C 原子鏈長之相同或不同之支鏈或非支鏈烷基且 / 或烷氧基，氫或單價之芳香基殘餘物，特別是苯基，甲苯基，苄基，

R⁴ ; 意指具有 1 至 8 C 原子鏈長之二價次烷基殘餘物，較佳為 2 至 4 C 原子或



) ,

五、發明說明 (3)

其特徵為通式 $(R^1R^2R^3SiR^4)_2S_n$ (II) 之甲矽烷基烷基聚硫化物或甲矽烷基烷基硫化物之混合物 (其中 R^1 , R^2 , R^3 與 R^4 具有式 (I) 之意義 , 而 n 為 3 與 20 間之整數 , 特別是在 3 與 10 之間) 與通式 M^+CN^- (III) 或 $M^+_2SO_3^{2-}$ (IV) (其中 M^+ 意指鹼金屬陽離子 , 經取代或未經取代之銨離子或半鹼土金屬離子或鋅離子) 或通式 $R^5R^6R^7P$ (V) (其中 R^5 , R^6 , R^7 可具有如在式 (I) 中 R^1 , R^2 , R^3 之相同意義) 之親核化合物反應 , 其中使用相當於從根據通式 (II) 之化合物中所移除之硫原子等莫耳量之通式 (III) 至 (V) 之化合物 , 濾除所產生之固體並純化所獲得之乙硫烷類。

該方法可在無溶劑系統中及具有添加溶劑之系統中進行。較佳之溶劑為所使用之親核化合物至少部份溶解之溶劑。

可使用脂肪族之溶劑 , 例如戊烷 , 己烷或不同支鏈與非支鏈烷類之混合物或芳香族之溶劑 , 例如苯 , 甲苯 , 或二甲苯 , 或醚類 , 例如二乙醚 , 二苯甲醚 , 甲基第 3 丁基醚。

所使用之有機溶劑較佳為具有 1 - 8 C 原子之線性或支鏈醇類 , 例如甲醇 , 乙醇 , 丙醇 , 丁醇或戊醇。具有 5 - 8 C 原子之環烷基醇類 , 酚或苯甲酚亦適合。

為了避免酯基交換作用 , 便利之方法係使用與基 R^1 , R^2 , R^3 (烷氧基) 相當之醇類。若在單一化合物 ϕ

五、發明說明(4)

R^1 , R^2 , R^3 具有不同之意義時，亦可有利地隨意使用這些醇類之混合物。

在本發明之特殊體系中，若溶劑，例如水，與所使用之硫烷不能溶混時，則該反應係在二相系統中進行。

在此例中，以傳統之使用量使用已知之相轉移觸媒，例如 Aliquat 336 ($C_{18}H_{37}$)₃N⁺CH₃C₁₀⁻ (參見 E. V. Dehmlow , S. S. Dehmlow , 相轉移催化作用 (Phase Transfer Catalysis) , 第2版, Weinheim (1983))。

可在室溫及較高之溫度下進行該反應。爲了控制反應時間儘可能短，適合在昇高之溫度下進行該反應，較佳在所使用之溶劑沸騰溫度。是否在不需壓力或在真空下成功進行該方法是不重要的。本發明之執行藉由下述實例說明。

在本發明之有利體系中，以簡單化之方法製備二硫化物。

曾證實不需要欲去硫之聚硫烷之個別製備。在“單一容器”之方法中，可根據本發明在原地合成他們；並直接地將其轉化成爲所希望之二硫化物。

爲這目的，製包含下述之溶液，任意之懸浮液：

- a) 通式 $M^+{}_2S_n$ 之聚硫化物或聚硫化物混合物，其中 M^+ 與 n 具有上述之意義，
- b) 親核試劑或通式 M^+CN^- , $M^+{}_2SO_3^{2-}$

五、發明說明(5)

$R^5 R^6 R^7 P$ 之不同親核試劑之混合物，其中 M^+ ， R^5 ， R^6 與 R^7 具有已提及之意義，

c) 通式 $C Q - R^4 - S i R^1 R^2 R^3$ (VI) 之有機矽化合物，其中 R^1 ， R^2 ， R^3 與 R^4 具有上述之意義，

最佳之莫耳比例為 0.4 至 0.7 之 (a) : 1 至 1.1 之 (b) 之 1 之 (c)。

在此之 (a) : (b) 之比例係從 (II) 所移除之硫原子數計算。

所使用之溶劑，尤其是關於 (VI)，較佳為與 (I) 之 R^1 ， R^2 ， R^3 相當 (在其意義為烷氧基) 之醇類。

經攪拌之組成物進入溶劑之順序是無特殊重要性的，較佳在 20 °C 至 35 °C 之溫度。

該反應在高於上述之溫度下進行，尤其是在從 40 °C 至高至在混合物中所使用之溶劑之回流溫度。

一般，使用與反應混合物之總重量成比例之 10 至 90 wt % 有機矽化合物之溶液。

在反應之後，冷卻混合物，在真空之下移除溶劑，以適合之有機溶劑，尤其是石油醚 (所希望之二硫化物可在其中溶解)，純化殘留之固體。

一旦移除溶劑，可獲得純之乙硫烷。

下述實例將解釋正確之程序。

五、發明說明(6)

例 1

在乙醇中雙(三乙氧基甲矽烷基丙基)四硫烷與 NaCN 之去硫作用

將在 60 毫升乙醇中之 67.37 克(0.125 莫耳)雙(三乙氧基甲矽烷基丙基)四硫烷導入至 250 毫升裝置有磁力攪拌器與回流冷凝器之三頸 O 燒瓶中。將 12.25 克(0.250 莫耳)之粉狀之氰化鈉添加至此混合物中。回流該混合物 4 小時，在冷卻至室溫之後，在轉盤蒸發器中蒸餾掉溶劑。允許該固體/液體混合物於室溫靜置 2 小時直至固體完全結晶，過濾該混合物。以 50 毫升石油醚洗滌該過濾器塊狀物 3 次。一旦石油醚從濾出液汽提出來，獲得純之雙(三乙氧基甲矽烷基丙基)乙硫烷。(藉由 $^1\text{H-NMR}$ 光譜學確認)。

產出率：97%。

例 2

在乙醇中雙(三乙氧基甲矽烷基丙基)四硫烷與 KCN 之去硫作用

將在 60 升乙醇中之 67.34 公斤(125 莫耳)雙(三乙氧基甲矽烷基丙基)四硫烷導入至裝置有高速攪拌器之 200 升玻璃蒸餾蒸煮器中。然後拌入 16.28 公斤(250 莫耳)固體氰化鉀。在氮下回流該混合物 4 小時。一旦在真空之下於 80°C 汽提出溶劑，允許該混合物冷卻並過濾掉沈澱之固體。過濾器殘餘物以 10 升石油

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明（7）

醚洗滌3次。在真空之下於70℃從濾出液中移除溶劑。獲得58.8公斤（124莫耳）純之雙（三乙氧基甲矽烷基丙基）乙硫烷（藉由 $^1\text{H-NMR}$ 光譜學確認）。

產出率：99%。

例3：

在二相系統中雙（三乙氧基甲矽烷基丙基）四硫烷與NaCN之去硫作用

將在160毫升水中之19.6克（0.4莫耳）NaCN導入至裝置有磁力攪拌器，回流冷凝器與滴液漏斗之500毫升3頸O燒瓶中，並加熱至90℃。一旦達到此溫度，在45分鐘逐滴添加107.8克（0.2莫耳）雙（三乙氧基甲矽烷基丙基）四硫烷，120毫升甲苯與5克相轉移觸媒Aliquat 336之混合物。一旦添加完成，在此溫度另外攪拌該混合物2小時，經冷卻，最後過濾出12.4克不溶解之物質。分離濾出液之有機相與含水相，並在真空之下蒸發有機相。獲得90.4克（0.19莫耳）純之雙（三乙氧基甲矽烷基丙基）乙硫烷（藉由 $^1\text{H-NMR}$ 光譜學確認）。

產出率：95%。

例4

在乙醇中雙（三乙氧基甲矽烷基丙基）四硫烷與三苯基磷烷之去硫作用

裝

訂

五、發明說明（8）

將在 60 毫升乙醇中之 67.37 克（0.125 莫耳）雙（三乙氧基甲矽烷基丙基）四硫烷導入至裝置有磁力攪拌器與回流冷凝器之 250 毫升 3 頸 0 燒瓶中。將 65.57 克（0.250 莫耳）固體三苯基磷烷加至此混合物中。回流該混合物 4 小時。在冷卻至室溫之後，在轉盤蒸發器中蒸餾掉溶劑。在室溫允許該固體／液體混合物靜置 2 小時直至固體完全結晶，過濾該混合物。以 50 毫升石油醚洗滌過濾器塊狀物 3 次。一旦石油醚從濾出液中之汽提出來，獲得純之雙（三乙氧基甲矽烷基丙基）乙硫烷。（藉由 $^1\text{H} - \text{NMR}$ 光譜學確認）。

產出率：98%。

例 5

雙（三乙氧基甲矽烷基丙基）四硫烷與亞硫酸鈉水合物之去硫作用

將在裝置有 K P G 攪拌器，回流冷凝器與滴液漏斗之 1000 毫升 3 頸 0 燒瓶中之 160 毫升水與 105.9 克（0.85 莫耳）亞硫酸鈉水合物之混合物加熱至 90 $^{\circ}\text{C}$ 。在此溫度於 30 分鐘之內逐滴添加 226.4 克（0.42 莫耳）雙（三乙氧基甲矽烷基丙基）四硫烷，20 毫升乙醇與 5.0 克 Aliquat 336 之混合物。一旦添加完成，另外添加 100 毫升乙醇並在 80 $^{\circ}\text{C}$ 攪拌該混合物 3.5 小時。一旦該反應混合物冷卻至室溫，分離含水相。在轉盤蒸發器中藉由真空蒸餾，從有機相中移除

五、發明說明（9）

溶劑。獲得 198.9 克（0.41 莫耳）雙（三乙氧基甲矽烷基丙基）乙硫烷（藉由 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 光譜學確認）。

產出率：99%。

例 6

在原地所產生之雙（三乙氧基甲矽烷基丙基）四硫烷與 NaCN 之去硫作用

將在 120 毫升乙醇中之 43.5 克（0.25 莫耳）平均組成物 Na_2S_4 之聚硫化物，24.5 克（0.5 莫耳） NaCN 與 120.4 克（0.5 莫耳）氯丙基三乙氧基矽烷之混合物導入至裝置有磁力攪拌器與回流冷凝器之 500 毫升 3 頸 0 燒瓶中，回流 2 小時。一旦該產物混合物冷卻至室溫，在真空之下移除溶劑，所殘留之殘餘物以 150 毫升石油醚重新溶解並過濾。以 50 毫升石油醚洗滌過濾器殘餘物 3 次。在真空之下從結合之濾出液中移除溶劑。獲得 108.7 克（0.21 莫耳）純之乙硫醇（藉由 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 光譜學確認）。

產出率：94%。

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

雙 (甲矽烷基烷基) 乙硫烷類之
製法

本發明係關於一種使用親核試劑藉由相對應之聚硫化物之去硫作用而選擇性合成甲矽烷基烷基二硫化物之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱： Process for the production of
bis(silylalkyl)-disulphanes

This invention relates to a process for the selective synthesis of silylalkyldisulphides by desulphurisation of the corresponding polysulphides using nucleophilic reagents.

訂

線

六、申請專利範圍

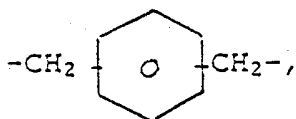
附件 1 (A) : 第 8 5 1 1 3 2 5 6 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 8 7 年 5 月 呈

1. 一種製備通式 $(R^1R^2R^3SiR^4)_2S_2$ (I) 之雙(甲矽烷基烷基)乙硫烷類之方法, 其中 R^1 , R^2 , R^3 意指具有 1 至 8 C 原子鏈長之相同或不同的支鏈或非支鏈烷氧基或氫,

R^4 : 意指具有 1 至 8 C 原子鏈長之二價次烷基基團, 或



其特徵在於通式 $(R^1R^2R^3SiR^4)_2S_n$ (II) 之甲矽烷基烷基聚硫化物或甲矽烷基烷基聚硫化物之混合物 (其中 R^1 , R^2 , R^3 與 R^4 具有式 (I) 之意義, 而 n 為 3 與 20 間之整數) 與通式 M^+CN^- (III) 或 $M^+_2SO_3^{2-}$ (IV) (其中 M^+ 意指鹼金屬陽離子或經取代或未經取代之銨離子) 或通式 $R^5R^6R^7P$ (V) (其中 R^5 , R^6 , R^7 意指氫或單價芳香基基團) 之親核性化合物反應, 其中使用相當於從根據通式 (II) 之化合物中所移除

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

之硫原子等莫耳量之通式 (III) 至 (V) 之化合物，濾除所產生之固體，及純化所獲得之乙硫烷類。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 R^4 是具有 2 至 4 原子鏈長之二價次烷基基團。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 n 是 3 至 10 之整數。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中單價芳香基基團是苯基、甲苯基或苄基。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中式 (III) 至 (V) 化合物係以混合物形式使用。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應係在存有溶解親核性化合物之溶劑之情況下進行。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應係在 20°C 至所使用溶劑之沸點之溫度下進行。

8. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中該反應係在存有相轉移觸媒之情況下在二相系統中進行。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中待反應之通式 (II) 之甲矽烷基烷基係在原處藉由製備包含有下述成份之溶液而合成，

a) 通式 $M^+{}_2S_n$ 之聚硫化物或聚硫化物混合物，其中 M^+ 與 n 具有如先前所述之相同意義；

b) 個別地或一起擇自 M^+CN^- 、 $M^+_2SO_3^{2-}$ 、

$R^5R^6R^7P$ 之親核試劑，其中， M^+ ， R^5 ，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

R^6 與 R^7 具有如上之意義，

c) 通式 $CQ - R^4 - SiR^1R^2R^3$ (VI)

之有機矽化合物，其中 R^1 ， R^2 ， R^3 與 R^4 具有上述之意義，

所使用之莫耳比例為 (a) 0.4 至 0.7 : (b) 1 至 1.1 : (c) 1，此混合物一起反應並藉由傳統之純化作用分離所欲之二硫化物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



附件 1(B) : 第 85113256 號專利申請案
 英文申請專利範圍修正本 民國 87 年 5 月修正

1

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF BIS(SILYLALKYL)-DISULPHANES
 Patent Claims

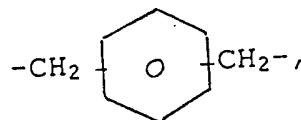
1. Process for the production of bis(silylalkyl)-
 disulphanes of the general formula



in which,

10 R^1, R^2, R^3 : mean identical or different branched or
 unbranched alkoxy groups
 having a chain length of 1 to 8 C
 atoms or hydrogen,

15 R^4 : means a divalent alkylidene residue
 having a chain length of 1 to 8 C
 atoms, or



20 characterised in that silylalkylpolysulphides or
 mixtures of silylalkylpolysulphides of the general
 formula



in which R^1, R^2, R^3 and R^4 have the meaning from the
 formula (I), and n is an integer between 3 and 20,
 are reacted with a nucleophilic compound of the general
 formulae

