



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225 073

(11) (B1)

(51) Int. Cl. C 07 F 7/18

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 16 01 81
(21) PV 319 - 81

(40) Zveřejněno 24 06 83
(45) Vydáno 01 12 84

(75)
Autor vynálezu

VAISAROVÁ VĚRA RNDr. CSc.,
HETFLEJŠ JIŘÍ ing. DrSc., PRAHA

(54)

Alkyl-beta(metylalkoxysilyl)etylbenzensulfonáty a způsob jejich výroby

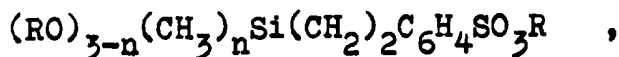
Vynález se týká alkyl-beta(metylalkoxysilyl)etylbenzensulfonátů a způsobu jejich výroby.

Je známo, že organofunkční sloučeniny substituované alkylalkoxysilylskupinami jsou vhodnými modifikátory chromatografických fází, přičemž zakotvení sloučeniny na povrchu nosiče je sprostředkováno silylskupinami, zatímco vhodný výběr organické funkce umožňuje modifikovat vlastnosti fáze v požadovaném směru. Sloučeniny podle vynálezu ulehčují přípravu fází typu katexu, neboť po jejich zakotvení na nosiči lze hydrolyzou esterové skupiny za mírných podmínek snadno uvolnit

kyselou funkcí $-\text{SO}_3\text{H}$.

225 073

Předmětem vynálezu jsou alkyl-beta(metylalkoxysilyl)etylbenzensulfonáty obecného vzorce



kde R představuje metylskupinu nebo etylskupinu a

n je rovno 0, 1 nebo 2.

Tyto nové látky lze vyrobit reakcí metanolu nebo etanolu s beta(metylchlorsilyl)substituovanými etylbenzenchlorsulfonovými sloučeninami v molárním poměru 1:1 až 1:6 při teplotě 20 až 60°C bez rozpouštědla nebo v uhlovodíkovém rozpouštědle, výhodně v benzenu. K výrobě lze s výhodou použít esterifikace reakční směsi po přípravě beta(metylchlorsilyl)substituovaných etylbenzenchlorsulfonových sloučenin chlorsulfonací beta(metylchlorsilyl)-etylbenzenu kyselinou chlorsulfonovou (US patent 2 955 128).

Reakci lze provádět bez rozpouštědla nebo v nepolárním rozpouštědle, výhodně v benzenu, za normální nebo mírně zvýšené teploty, s použitím bezvodého alkoholu v ekvimolárním množství nebo v nadbytku. K odstraňování chlorovodíku uvolňovaného při reakci lze použít všech běžných k tomu účelu používaných bází, např. terciárních aminů nebo s výhodou alkoholátů alkalických kovů.

Dále uvedené příklady charakterizují látky podle vynálezu, aniž by jej vymezovaly nebo omezovaly. Navážky jsou uváděny v hmotnostních dílech.

Příklad 1

Do reakční nádoby opatřené míchadlem, dělicí nálevkou, přívodem a odvodem plynu bylo vneseno 175 dílů kyseliny chlor-

sulfonové a 520 dílů bezvodého chloroformu. V nádobě byla po celou dobu reakce udržována inertní atmosféra zaváděním proudu argonu či dusíku. Poté byla nádoba ponořena do ledové lázně, směs vychlazena na 6°C a za míchání byl přikapáván z dělicí nálevky po dobu 30 minut roztok 115 dílů beta(fenyl)ethyltrichlorsilanu ve 178 dílech bezvodého chloroformu. Teplota reakční směsi byla přitom udržována v rozmezí 6-10°C. Během reakce se uvolňoval chlorovodík. Po přidání celého množství silanu bylo míchání zastaveno, reakční směs byla ponechána 1 hodinu doreagovat a poté byla přenesena do dělicí nálevky. K roztoku bylo přidáno 248 dílů bezvodého chloridu uhličitého, směs byla intensivně protřepána a ponechána stát. Ze směsi se časem začala vylučovat vrstva kyseliny sírové, která byla po 2 hodinách oddělena. Organická vrstva byla zbavena zbytků kyseliny sírové protřepáním a 15hodinovým stáním s 50 díly uhličitanu sodného. Po odfiltrování solí byla z reakční směsi odpařena rozpouštědla za sníženého tlaku. Zahuštěná částečně ztuhlá reakční směs byla rozpuštěna v minimálním množství benzenu a z dělicí nálevky bylo k roztoku přikapáno 32 dílů absolutního metanolu při teplotě 25-30°C. Během esterifikace a ještě další 3 hodiny byl roztok intensivně probubláván proudem argonu, aby se zamezilo hromadění uvolňovaného chlorovodíku v reakční směsi. Reakce byla dokončena titrací reakční směsi nasyceným roztokem metylátu sodného do neutrální reakce. Vyloučené soli byly odfiltrovány přes vrstvu silikagelu, promyty benzenem, oba filtráty byly spojeny a zbaveny těkavých podílů odpařením za sníženého tlaku. Vakuovou destilací za-

huštěného podílu bylo získáno 62 dílů frakce s b.v. 150–8°C / $8 \cdot 10^{-2}$ Pa. Pro $C_{12}H_{20}O_6S_1Si_1$ (320,4) vypočteno: 10,0 % S, 45,0 % C, 6,3 % H; nalezeno: 10,1 % S, 44,9 % C, 6,2 % H. Výtěžek metyl-beta(trimetoxysilyl)etylbenzensulfonátu (počítáno na výchozí beta(fenyl)etyltrichlorsilan) byl 39 mol %.

Příklad 2

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že k odstranění zbytků kyseliny sírové z reakční směsi po chlorsulfonaci beta(fenyl)etyltrichlorsilanu bylo použito chloridu vápenatého. Postupem analogickým příkladu 1 bylo esterifikací zahuštěné reakční směsi a vakuovou destilací získáno 33,4 mol % metyl-beta(trimetoxysilyl)etylbenzensulfonátu.

Příklad 3

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že k esterifikaci beta(chlorsulfonylfenyl)etyltrichlorsilanu byl použit absolutní etanol a nasycený roztok etylátu sodného. Vakuovou destilací zahuštěné reakční směsi po odfiltrování solí bylo získáno 34 mol % etyl-beta(trietoxysilyl)etylbenzensulfonátu. Pro $C_{16}H_{28}O_6S_1Si_1$ (376,5) vypočteno: 8,5 % S, 51,0 % C, 7,5 % H; nalezeno: 8,7 % S, 50,6 % C, 7,4 % H.

Příklad 4

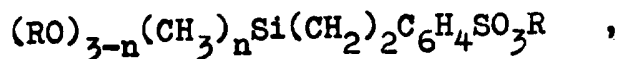
K roztoku 175 dílů kyseliny chlorsulfonové v 520 dílech bezvodého chloroformu bylo v uspořádání a za podmínek analogických příkladu 1 přikapáno 110 dílů beta(fenyl)etylmetylo-

chlorsilanu v 178 dílech bezvodého chloroformu. Další postup při zpracování reakční směsi po chlorsulfonaci a při esterifikaci metanolem a metylátem sodným byl analogický příkladu 1. Vakuovou destilací bylo získáno 28 mol % metyl-beta(metyldimetoxyethyl)etylbenzensulfonátu. Pro $C_{12}H_{20}O_5S_1Si_1$ (304,5) vypočteno: 10,5 % S, 47,3 % C, 6,6 % H; nalezeno: 10,3 % S, 47,5 % C, 6,6 % H.

Příklad 5

K roztoku 175 dílů kyseliny chlorsulfonové v 520 dílech bezvodého chloroformu bylo v uspořádání a za podmínek analogických příkladu 1 přikapáno 100 dílů beta(fenyl)etyldimetylchlorsilanu ve 178 dílech bezvodého chloroformu. Další postup byl stejný jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že k esterifikaci beta(chlorsulfonylfenyl)etyldimetylchlorsilanu byl použit absolutní etanol a k dokončení reakce a vázání uvolněného chlorovodíku nasycený roztok etylátu sodného. Po filtraci a zahuštění bylo vakuovou destilací z reakční směsi izolováno 37,7 mol % etyl-beta(dimetyloxyethyl)etylbenzensulfonátu. Pro $C_{14}H_{24}O_4S_1Si_1$ (316,5) vypočteno: 10,1 % S, 53,1 % C, 7,6 % H; nalezeno: 10,1 % S, 52,8 % C, 7,5 % H.

1. Alkyl-beta(metylalkoxysilyl)etylbenzensulfonáty obecného vzorce



kde představuje

R metylskupinu nebo etylskupinu a

n je rovno 0, 1 nebo 2.

2. Způsob výroby látek podle bodu 1 vyznačený tím, že se k jejich výrobě použije reakce alkoholu s beta(metylchlor-silyl)substituovanými etylbenzenchlor-sulfonovými sloučeninami v molárním poměru 1:1 až 1:6 při teplotě 20 až 60°C bez rozpouštědla nebo v uhlovodíkovém rozpouštědle, výhodně v benzenu.
3. Způsob výroby látek podle bodu 1 vyznačený tím, že se k jejich výrobě použije reakce alkoholu se směsí získanou chlor-sulfonací beta(metylchlor-silyl)etylbenzenu v molárním poměru 1:1 až 1:6 při teplotě 20 až 60°C bez rozpouštědla nebo v uhlovodíkovém rozpouštědle, výhodně v benzenu.