

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143706 B

- (21) Ansøgning nr. 4244/76 (51) Int.Cl.<sup>3</sup> C 07 F 7/18  
(22) Indleveringsdag 21. sep. 1976  
(24) Løbedag 21. sep. 1976  
(41) Alm. tilgængelig 25. mar. 1977  
(44) Fremlagt 28. sep. 1981  
(86) International ansøgning nr. -  
(86) International indleveringsdag -  
(85) Videreførelsesdag -  
(62) Stamansøgning nr. -  
(30) Prioritet 24. sep. 1975, 2542534, DE

(71) Ansøger DFGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT, D-6000 Frankfurt 1, DE.

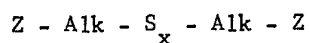
(72) Opfinder Hans-Dieter Pletka, DE: Rudolf Michel, DE.

(74) Fuldmægtig Internationalt Patent-Bureau.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af  
svovlholdige organosiliciumfor-  
bindelser.

Opfindelsen angår en særlig fremgangsmåde til fremstilling af  
svovlholdige organosiliciumforbindelser, som kan gennemføres på enkel, let og  
problemløs måde ud fra let tilgængelige udgangsstoffer og med næsten kvantitativt  
forløb af reaktionen.

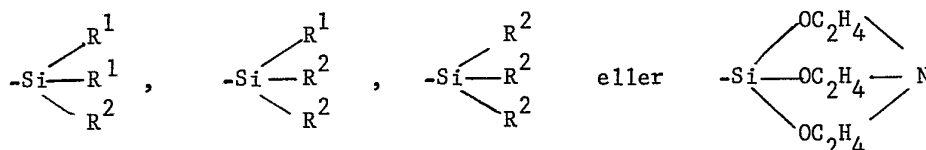
Den omhandlede fremgangsmåde til fremstilling af svovlholdige organo-  
siliciumforbindelser med formlen



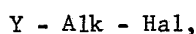
I

hvor Z betegner grupperne

DK 143706 B

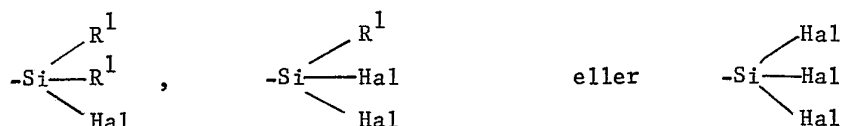


hvor  $R^1$  betegner en alkylgruppe med lige eller forgrenet kæde med 1-8 carbonatomer, en cycloalkylgruppe med 5-8 carbonatomer, en benzylgruppe eller en eventuelt med methyl, ethyl eller chlor en eller flere gange substitueret phenylgruppe og  $R^2$  en alkoxygruppe med lige eller forgrenet carbonkæde med 1-8 carbonatomer, en methoxyethoxygruppe, en cycloalkoxygruppe med 5-8 carbonatomer, en phenoxygruppe eller en benzyloxygruppe, idet  $R^1$  og  $R^2$  kan have den samme eller forskellig betydning, Alk betegner en divalent mættet carbonhydridgruppe med 1-10 carbonatomer med lige eller forgrenet carbonkæde, som eventuelt er afbrudt én eller to gange med -O-, -S- eller -NH-, og x er et tal fra 2,0 til 6,0, er kendetegnet ved, at man på i og for sig kendt måde omsætter en forbindelse med formlen



II

hvor Alk har den ovenfor angivne betydning, Y betegner grupperne



hvor  $R^1$  har den ovenfor anførte betydning, og Hal er et fluor-, chlor-, brom- eller jodatom, med mindst én forbindelse med formlen  $R^3OH$ , hvor  $R^3$  betegner en alkylgruppe med lige eller forgrenet carbonkæde med 1-8 carbonatomer, en methoxyethylgruppe, en cycloalkylgruppe med 5-8 carbonatomer, en phenylgruppe eller en benzylgruppe, og, såfremt der er dannet en trialkoxysilan, om ønsket omsætter denne på i og for sig kendt måde med triethanolamin til den tilsvarende silatran, og at man derpå omsætter den dannede forbindelse med formlen Z-Alk-Hal, hvor Z, Alk og Hal har de ovenfor angivne betydninger, med et hydrogensulfid med formlen



IV

hvor Me betegner ammonium, et alkalimetallatom eller et ækvivalent af et jordalkalimetallatom, og med svovl fortrinsvis i nærværelse af i det mindste ét organisk opløsningsmiddel, fraskiller fra det dannede halogenid og fjerner det organiske opløsningsmiddel.

Foretrukne forbindelser af den ovenfor nævnte almene formel IV er NaSH, KSH, CsSH og  $(\text{NH}_4)\text{SH}$ .

Det elementære svovl anvendes fortrinsvis i findelt form for eksempel som svovlpulver. Også hydrogensulfidet indsættes til fremskyndelse af reaktionsforløbet fortrinsvis ligeledes i pulverform.

Ifølge en foretrukket udførelsesform for foreliggende fremgangsmåde udfører man således sulfideringstrinnet med et hydrogensulfid valgt blandt natrium-, kalium-, cæsium- og ammoniumhydrogensulfid i pulverform og pulverformet svovl.

Reaktionen udføres fortrinsvis i et inert organisk opløsningsmiddel eller opløsningsmiddelblanding, ved temperaturer fra  $>20^\circ\text{C}$  til opløsningsmidlets eller opløsningsmiddelblandings kogepunkt.

Reaktionen starter sædvanligvis allerede ved stuetemperatur, efter at reaktionsdeltagerne er blevet bragt sammen, og den kan forløbe yderligere af sig selv som eksoterm reaktion. Man arbejder hensigtsmæssigt til forkortelse af den samlede reaktionstid ved forhøjet temperatur eller ved stigende temperatur, idet den kan stige til kogepunktet af det anvendte opløsningsmiddel eller opløsningsmiddelsblandings kogepunkt. Særlig fordelagtig er anvendelsen af et inert organisk opløsningsmiddel med ikke for højt kogepunkt, hvilket opløsningsmiddel er i stand til at opløse de anvendte reaktionsdeltagere helt eller delvist. Sådanne opløsningsmidler er f.eks. dioxan, dimethylformamid, tetrahydrofuran og særlig acetone. Endvidere kan der som opløsningsmiddel anvendes alkoholer, i første række primære laverealifatiske eller cycloalifatiske alkoholer og blandinger heraf.

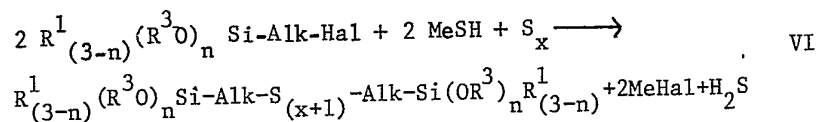
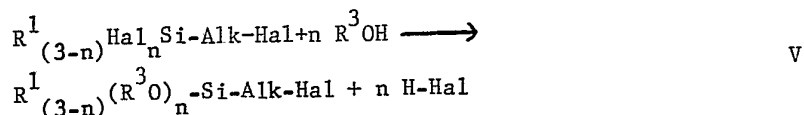
Yderligere er det fordelagtigt at gennemføre omsætningen under udelukkelse af luft og/eller vand (fugtighed) for at undertrykke dannelsen af biprodukter eller i udstrakt grad at undgå dette. Man kan f.eks. arbejde i tør inert gas, såsom nitrogen eller under en ædel gas. Særlig fordelagtigt kan det være, når det ved reaktionen med MeSH og elementært svovl opståede hydrogensulfid udnyttes som inert gas eller når der benyttes hydrogensulfid fra anden kilde som inert gas. Det kan også være hensigtsmæssigt at udføre reaktionen under formindsket tryk, men let forhøjet tryk er heller ikke udelukket.

Det kan være særligt fordelagtigt ved gennemførelsen af den omhandlede fremgangsmåde at gå således frem, at man fjerner det i det første fremgangsmådetrin opståede hydrogenhalogenid fra reaktionsblandingen før sulfideringens begyndelse, d.v.s. man omsætter først en forbindelse med den almene formel II med en forbindelse med formlen  $\text{R}^3\text{OH}$ , fortrinsvis en alkohol af den række, der består af primære, lavere alifatiske alkoholer, uddriver derefter det opståede hydrogenhalogenid og tilsætter dernæst en yderligere mængde af forbindelsen  $\text{R}^3\text{OH}$ , altså fortrinsvis en alkohol, eller et organisk opløsningsmiddel samt svovlet og hydrogensulfidet. Til dette formål udvælges fordelagtigt som opløsningsmiddel en orga-

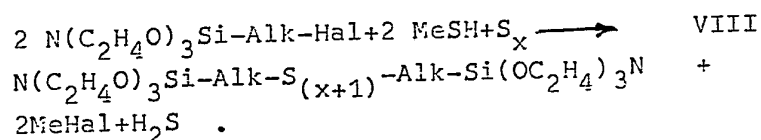
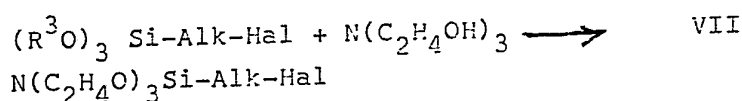
nisk forbindelse, der udelukker uønsket omesterificering ved siliciumatomet.

Det er muligt at udføre første trin af foreliggende fremgangsmåde, fremstillingen af alkoxyasilanen eller silatranen, og sulfideringstrinnet i én og samme beholder, og ifølge en foretrukket udførelsesmåde for fremgangsmåden går man frem på denne måde..

Den omhandlede reaktion forløber næsten kvantitativt efter følgende ligninger:



Videreomdannelsen af en dannet trialkoxyasilan til den tilsvarende silatran forløber efter ligningerne:



I ovenstående ligninger V-VIII har de enkelte symboler samme betydning som angivet ovenfor, og n er lig med 1 til 3.

Henimod reaktionen VI's afslutning aftager hydrogensulfidudviklingen. Det kan være en fordel at have en vis efterreaktionstid. Efter at omsætningen er afsluttet, afkøles reaktionsblandingen eventuelt, frafiltrereres fra det udskilte salt og herefter fjernes det organiske opløsningsmiddel fordelagtigt ved destillation eventuelt under formindsket tryk. De som slutprodukter opståede organosiliciumforbindelser kan ikke destilleres ved almindelige betingelser uden sønderdeling. Derfor opsamles de i en destillationssump, og herefter kan de i de fleste tilfælde direkte overføres uden rensning til den ønskede anvendelse. De kan f.eks. anvendes som værdifulde hæfteformidlere eller forstærkningsadditiver i kautsjukblandinger, der indeholder silikatiske fyldstoffer. Men de fremstillede silaner udgør også værdifulde mellemprodukter, f.eks. til fremstilling af siloxaner.

De poly- eller oligosulfidiske silaner med den almene formel I er for størstedelen kendte, f.eks. fra BE-patentskrift nr. 787 691; de fremstilles imidlertid ved andre fremgangsmåder, f.eks. (i sidste fremstillingstrin) ved omsætning af halogenalkylalkoxysilaner med ammonium- eller alkalimetalloligosulfider. Begge udgangsforbindelser må imidlertid først syntetiseres i forudgående fremstillings-trin. I modsætning hertil går man ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen ud fra simple og lettere tilgængelige forbindelser, og den i industriel målestok udførte fremgangsmåde er mere rationel, kræver mindre udgifter til fremstilling af de kemiske anlæg samt til måle- og reguleringsteknik, og den resulterer i silaner med mere ensartet sammensætning.

En anden kendt fremstillingsmåde (eksempel 26 i US-patentskrift nr. 3 849 471) består i omsætning af ethylendiamin som "hydrogen sulfide carrier for displacement reactions" først med  $H_2S$  og svovl og derpå yderligere med 3-chlorpropyltrimethoxysilan. Der opnås en 8:92-blanding af 3-mercaptopropyltrimethoxysilan og bis-(3-trimethoxysilylpropyl)-disulfid. Bortset fra, at en af udgangsforbindelserne ved denne reaktion, gassen hydrogensulfid, ikke er en udgangsforbindelse, der anvendes ved foreliggende fremgangsmåde, og at trimethoxysilanen også må fremstilles først, er der den yderligere forskel, at man til udførelsen af foreliggende fremgangsmåde ikke behøver nogen aminoforbindelse, og man kan ydermere ved foreliggende fremgangsmåde også fremstille mange andre silaner, især de til kautschuk-teknologiske formål mere værdifulde oligosulfidiske silaner med højere svovlindhold, d.v.s. silaner med polysulfidisk bundet svovl, f.eks.  $-S_3-$  og  $-S_4-$ forbindelser.

Det er også blevet foreslået at fremstille de poly- eller oligosulfidiske silaner med den almene formel I ved direkte omsætning af mercaptoalkylsilaner med svovl. I DT-offentliggørelsesskrift nr. 2 360 471 er beskrevet en fremgangsmåde, ved hvilken de tilsvarende polysulfider opnås ved indbygning af elementært svovl i organosilylalkyldisulfider. Denne fremgangsmåde frembyder imidlertid over for den omhandlede fremgangsmåde visse betydelige ulemper. Medens man ved den omhandlede fremgangsmåde går ud fra let tilgængelige halogenalkylsilaner og opnår polysulfiderne i et enkelt reaktionstrin, må man ved den kendte fremgangsmåde først ud fra disse halogenalkylsilaner fremstille mercaptoalkylsilanerne og herefter ved oxidation, altså ved et yderligere reaktionstrin, fremstille de til hver fremgangsmåde nødvendige disulfider som udgangsforbindelser. Yderligere betyder reaktionstiden på 15-50 timer ved reaktionstemperaturer på omkring  $50^\circ C$  en yderligere ulempe.

Ved en anden kendt fremgangsmåde omsættes i sidste fremstillingstrin f.eks. chlorpropyltrimethoxysilan med  $Na_2S_4$  i alkoholisk opløsning, hvorved man må have en koncentration på ca. 120 g  $Na_2S_4$  pr. liter alkohol. Den omhandlede

fremgangsmåde tillader heroverfor en arbejdsmåde, der er uafhængig af udgangsproduktets koncentration i alkohol.

Sammenlignet med de således kendte synteser er den omhandlede fremgangsmåde overraskende simpel. Apparatforbruget og tidsforbruget ved gennemførelsen af den omhandlede fremgangsmåde er meget ringe, og reaktionen forløber kvantitativt. Yderligere er fremgangsmåden meget økonomisk, da udgangsstofferne er let tilgængelige.

En yderligere fordel ved den omhandlede fremgangsmåde sammenlignet med de hidtil kendte fremgangsmåder er den ensartede opnåelse af svovlværdien af produkterne fremstillet ved den omhandlede fremgangsmåde, når man går ud fra hydrogenchloridfrit ethoxysilan (se eksempel 1), da reaktionsstøkiometrien bedre kan kontrolleres og bedre kan overholdes.

Af silaner med formlen I foretrækkes bis-[trialkoxysilyl-alkyl-(1)]-polysulfider indeholdende tre ens alkoxygrupper ved hvert siliciumatom på grund af deres særligt enkle og derfor særligt billige fremstilling, der især skyldes lettilgængeligheden af udgangsstofferne (halogenalkyltrihalogensilaner). Af disse udvalgte, forholdsvis simpelt opbyggede organosilaner med den almene formel I foretrækkes atter bis-[3-trimethoxy-, -triethoxy- og tripropoxysilylpropyl]-polysulfiderne og især tri-, tetra- og pentasulfiderne.

Eksempler på de omhandlede silaner med formel I er i enkeltheder:

bis-(3-trimethoxysilylpropyl)-trisulfid, bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid, bis-(3-trimethoxysilylpropyl)-tetrasulfid, bis-(2-triethoxysilylethyl)-tetrasulfid, bis-(3-trimethoxysilylpropyl)-disulfid, bis-(3-triethoxysilylpropyl)-trisulfid, bis-(3-tributoxysilylpropyl)-pentasulfid, bis-(3-trihexoxysilylpropyl)-pentasulfid, bis-(2-methoxydiethoxysilylethyl)-tetrasulfid, bis-(2-tri-i-propoxysilylethyl)-pentasulfid, bis-(3-tricyclohexoxysilylpropyl)-tetrasulfid, bis-(3-dimethoxymethylsilylpropyl)-di-, -tri- og tetrasulfid, bis-(3-diethoxymethylsilylpropyl)-di-, -tri- og tetrasulfid, bis-(3-ethoxydimethylsilylpropyl)-tetrasulfid, bis-(4-diethoxyethylsilylbutyl)-trisulfid, bis-(6-phenyldimethoxysilylhexyl)-tetrasulfid, bis-(2-dimethoxyphenylsilylethyl)-trisulfid, bis-(2-ethyldiethoxysilyl-i-propyl)-tetrasulfid, bis-(3-silatranoethyl)-di-, -tri- og tetrasulfid og bis-(2-silatranoethyl)-di-, -tri- og tetrasulfid.

I formel I og II betegner Alk metylen samt fortrinsvis ethylen, i-propylen, n-propylen, i-butylen eller n-butylen, men kan også betegne n-pentylen, 2-methylbutylen, 3-methylbutylen, n-hexylen, 2-methylpentylen, 3-methylpentylen, 2,2-dimethylbutylen, 2,3-dimethylbutylen, n- og i-heptylen, octylen, nonylen eller decylen. Alk kan f.eks. også have følgende betydninger:

$-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ ,  
 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$  og  $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ .

I den almene formel II betegner Hal (inklusive betydningerne af Hal i grupperne repræsenteret ved Y) et halogenatom, især chlor eller brom, fortrinsvis chlor. Halogensilaner med formel II er f.eks. chlor-methyldimethylchlorsilan, 2-chlorethylethyldichlorsilan, 2-bromethyl-i-propyl-dibromsilan, 2-chlorethyltrichlorsilan, 3-chlorpropyltrichlorsilan, 3-chlor-propyldiethylchlorsilan, 3-chlorpropylcyclohexyldichlorsilan, 6-chlorhexylphenyl-dichlorsilan, 8-bromoctylbenzyldibromsilan, 3-brompropyltribromsilan, 9-chlor-nonyl-p-chlorphenyl-dichlorsilan, 7-chlorheptyl-p-ethylphenyldichlorsilan og 3-chlorpropylmethylethylchlorsilan.

De til omsætning med en forbindelse af formelen II anvendelige forbindelser med formlen III  $R^3OH$  er phenoler eller fortrinsvis alkoholer med en alkoholisk hydroxylgruppe. Gruppen  $R^3$  er fortrinsvis en alkylgruppe med lige eller forgrenet carbonkæde såsom methyl, ethyl, i-propyl, n-propyl, i-butyl, n-butyl, n-pentyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl og octyl, men kan også være methoxyethyl, cyclopentyl, 2- eller 3-methylcyclopentyl, 2-, 3- eller 4-ethylcyclohexyl, cycloheptyl eller cyclooctyl. Men  $R^3OH$  kan også betegne phenol eller benzylalkohol; dog foretrakkes methyl-, ethyl- og i-propylalkohol.

I den almene formel IV betegner Me især ammoniumgruppen, natrium eller kalium eller et ækvivalent af metallerne magnesium, calcium, strontium, barium eller zink.

Ved udførelsen af den omhandlede fremgangsmåde anvendes fortrinsvis kalium-, natrium- eller ammoniumhydrogensulfid som forbindelser med formlen IV. De anvendes fortrinsvis i så fin fordelt form som mulig f.eks. i pulverform.

For at udføre det første trin af den omhandlede fremgangsmåde arbejdes i et mængdeforhold af halogensilan udregnet på det til siliciumatomet bundne halogenatom, der skal omsættes, til  $R^3OH$  på mindst 1:1; fortrinsvis arbejdes med et overskud af reaktionsdeltageren  $R^3OH$  indtil fire gange så meget, fortrinsvis 1 - 1 1/2 gang så meget. Til denne blanding tilsættes, efter at hydrogenhalogenidet er fjernet ved uddrivning, opløsningsmiddel og fortrinsvis hele svovlpulvermængden. Nu eller herefter begynder man at omrøre blandingen og tilsætter afhængig af hydrogenhalogenidindholdet af det opståede oxysilan (ved begrebet oxysilan skal ved den foreliggende opfindelse forstås alle mulige omsætningsprodukter af forbindelser med den almene formel II med  $R^3OH$ ) hydrogensulfidet i 1-3 portioner. Dersom oxysilanet er blevet hydrogenhalogenidfrit, indtræder en rødfarvning af reaktionsopløsningen. Blandingen opvarmer sig nu selv ved eksoterm reaktion, men reaktionsforløbet kan fremskyndes ved opvarmning. Herefter lader man efterreagere under tilbagesvaling sædvanligvis i endnu en time, hvorefter man frafiltrerer det udfældede halogenidsalt og afslutter den videre oparbejdning på sædvanlig måde.

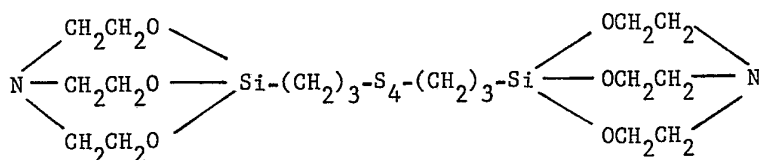
Den omhandlede fremgangsmåde har blandt andet den ovennævnte fordel, at hele reaktionen kan udføres i én og samme reaktionsbeholder. Man kan endvidere styre hydrogensulfidudviklingen med temperaturregulering. Yderligere kan hydrogensulfidet tilsættes blandingen via en simpel gastæt beholder.

Men reaktionsdeltagerne kan også bringes sammen i anden rækkefølge. Således kan man ved den omhandlede fremgangsmåde med fordel gå frem på den måde, at man sætter oxysilanet, efter at det er isoleret eller i opløsning, til blandingen af svovlpulveret og hydrogensulfidet i opløsningsmidlet.

Dersom man ønsker at fremstille en silatran, fremstiller man først en trialkoxysilan, f.eks. trimethoxy- eller triethoxysilylpropylchlorid, og omsætter det på i og for sig kendt måde med triethanolamin fortrinsvis under anvendelse af en velkendt omesterificeringskatalysator. Herefter udføres den videre omsætning med svovlet og hydrogensulfidet. Reaktionstemperaturen ligger hensigtsmæssigt højere end stuetemperatur ( $20^{\circ}$ ) og indtil opløsningsmidlets kogetemperatur eller opløsningsmiddelblandingens kogetemperatur. Højere og lavere temperaturer er ikke udelukket.

Blandt omesterificeringskatalysatorerne er udover KOH, NaOH og titan-tetraisopropylester f. eks. også de i "Chemie-Lexikon" af H. Römpf, bind IV, side 6767 (6. udgave, Franckh forlag Stuttgart) og i "Methoden der organischen Chemie" af Houben-Weyl, bind 4/2, side 9 og 127 (4. oplag, Georg Thieme forlag, Stuttgart 1955) beskrevne katalysatorer egnede.

Et eksempel på en silatran, der kan fremstilles ved den omhandlede fremgangsmåde på fordelagtig måde, er



bis-1,10(bicyclo[3,3,3]-1-aza-5-sila-4,6,11-trioxa-undecyl)-4,5,6,7-tetrathia-decan.

Forbindelser, der indeholder silatrangrupper med andre strukturer er f.eks. beskrevet i arbejder af L. R. Garsen og L. K. Kirchner i "Journal of Pharmaceutical Sciences" 60 (1971), side 1113 og frem, især side 1118 og af Voronkov et al. i Obsch. Khim. 45 (107) 1975, 7, 1649.

#### Eksempel 1

I en 10 liters trehalset kolbe udstyret med omrører, indvendigt termometer, tilbagesvalingskøler og indretning til påfyldning af faste stoffer anbringes 2120 g 3-chlorpropyltrichlorsilan, og der tilsættes 1450 g (5% overskud) ethyl-

alkohol. Man opvarmer til alkoholens kogepunkt. Under kogning med tilbagesvaling og gennemledning af tør luft eller en inert gas fjernes det opståede hydrogenchlorid. Efter afkøling tilsætter man reaktionsblandingen under omrøring yderligere 4000 g ethylalkohol samt 480 g svovlpulver og 560 g natriumhydrogensulfid. Den langsomt påbegyndende hydrogensulfidudvirkning fremskyndes ved opvarmning til kogepunktet af reaktionsblandingen. Efter afslutning af reaktionen frafilteres det udskilte natriumchlorid, og det overskydende alkohol afdestilleres. Man opnår et praktisk talt kvantitativt udbytte af bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid. Forbindelsen karakteriseres ved NMR-, IR-spektre og elementaranalyse.

Resultat af elementaranalysen i vægtprocent:

beregnet: C 40,11 H 7,84, Si 10,42, S 23,79

fundet: C 39,96 H 7,70, Si 10,58 S 23,65

#### Eksempel 2 - 18

På samme måde som i eksempel 1 fremstilledes yderligere organosilaner, hvis udgangsforbindelser og analyser er opført i tabel 1.

| Udgangsforbindelser                                 |                             | Tabel 1                                  |              |             |                                                                          | Fremstillet forbindelse |              |                |                |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------|--------------|-------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------|----------------|----------------|
| Halogensilan/<br>mængde i g                         | Alkohol                     |                                          | Svovl<br>(g) | NASH<br>(g) | Formel                                                                   | Analyse i vægt%         |              |                |                |
|                                                     | Som<br>reak-<br>tant<br>(g) | som<br>opløs-<br>nings-<br>middel<br>(g) |              |             |                                                                          | C                       | H            | Si             | S              |
| $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}/2120$ | 1450                        | ethanol<br>4000                          | 320          | 560         | $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_3$ | 43,85<br>43,27          | 8,13<br>8,04 | 10,81<br>10,80 | 18,91<br>18,43 |
| -----"/2120                                         | 1450                        | ethanol<br>4000                          | 180          | 560         | $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_2$ | 45,54<br>45,30          | 8,91<br>8,72 | 11,83<br>11,61 | 13,48<br>13,97 |
| -----"/2120                                         | 1000                        | methanol<br>4000                         | 480          | 560         | $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_4$          | 31,70<br>31,65          | 6,60<br>6,68 | 12,34<br>12,56 | 28,21<br>27,44 |
| -----"/2120                                         | 1000                        | methanol<br>4000                         | 320          | 560         | $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_3$          | 34,12<br>34,29          | 7,11<br>7,19 | 13,29<br>13,16 | 22,76<br>23,03 |
| -----"/2120                                         | 1000                        | methanol<br>4000                         | 180          | 560         | $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_2$          | 36,90<br>36,24          | 7,68<br>7,53 | 14,37<br>14,03 | 16,42<br>16,83 |
| $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}/1981$ | 1450                        | ethanol<br>4000                          | 480          | 560         | $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2]_2\text{S}_4$ | 37,62<br>36,90          | 7,49<br>7,12 | 11,00<br>10,67 | 25,11<br>25,88 |
| -----"/1981                                         | 1450                        | ethanol<br>4000                          | 320          | 560         | $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2]_2\text{S}_3$ | 40,13<br>39,78          | 7,99<br>7,73 | 11,73<br>11,92 | 20,09<br>20,36 |
| -----"/1981                                         | 1450                        | ethanol<br>4000                          | 180          | 560         | $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2]_2\text{S}_2$ | 43,01<br>42,54          | 8,57<br>8,39 | 12,56<br>12,34 | 14,35<br>14,82 |
| -----"/1981                                         | 1000                        | methanol<br>4000                         | 480          | 560         | $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2]_2\text{S}_4$          | 28,14<br>27,76          | 6,14<br>6,09 | 13,16<br>13,25 | 30,05<br>29,34 |
| -----"/1981                                         | 1000                        | methanol<br>4000                         | 320          | 560         | $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2]_2\text{S}_3$          | 30,43<br>30,40          | 6,64<br>6,53 | 14,23<br>14,39 | 24,37<br>23,98 |

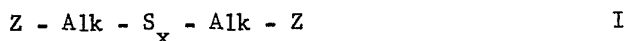
Tabel 1 (fortsat)

Label 1 (rollsal)

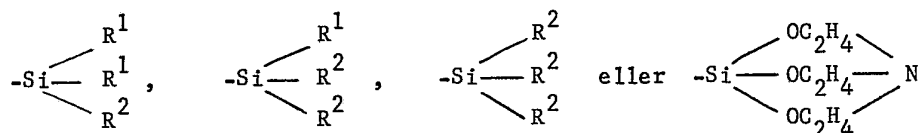
| Fremstillet forbindelse                             |                    |                                |                                  |              |                                                                            |                |                                                                |                |                |  |
|-----------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------------|----------------|----------------|--|
| Udgangsforbindelser                                 |                    | Alkohol<br>Som reaktant<br>(g) | Som opløsnings-<br>middel<br>(g) | Svovl<br>(g) | NaSH<br>(g)                                                                | Formel         | Analyse i vægt%<br>øvre værdi: beregnet<br>nedre værdi: fundet |                |                |  |
| Halogensilan/<br>mængde i g                         | C                  |                                |                                  |              |                                                                            |                | H                                                              | Si             | S              |  |
| $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}/1981$ | methanol<br>1000   | 4000                           | 180                              | 560          | $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2]_2\text{S}_2$            | 33,12<br>32,87 | 7,23<br>7,16                                                   | 15,49<br>15,55 | 17,68<br>17,93 |  |
| $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}/2120$ | i-propanol<br>1900 | 4000                           | 480                              | 560          | $[(1-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_4$ | 46,26<br>45,83 | 8,73<br>8,63                                                   | 9,01<br>9,27   | 20,58<br>20,17 |  |
| -----/2120                                          | i-propanol<br>1900 | 4000                           | 320                              | 560          | $[(1-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_3$ | 48,77<br>48,42 | 9,21<br>9,12                                                   | 9,50<br>9,57   | 16,72<br>16,41 |  |
| -----/2120                                          | i-propanol<br>1900 | 4000                           | 180                              | 560          | $[(1-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_2$ | 51,56<br>51,13 | 9,74<br>9,49                                                   | 10,05<br>10,62 | 11,47<br>11,82 |  |
| $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}/1981$ | i-propanol<br>1900 | 4000                           | 480                              | 560          | $[(1-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2]_2\text{S}_4$ | 44,41<br>44,30 | 8,47<br>8,29                                                   | 9,43<br>9,60   | 21,55<br>21,22 |  |
| -----/1981                                          | i-propanol<br>1900 | 4000                           | 320                              | 560          | $[(1-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2]_2\text{S}_3$ | 46,93<br>46,38 | 8,95<br>8,75                                                   | 9,98<br>9,90   | 17,08<br>17,79 |  |
| -----/1981                                          | i-propanol<br>1900 | 4000                           | 180                              | 560          | $[(1-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2]_2\text{S}_2$ | 49,77<br>49,46 | 9,49<br>9,31                                                   | 10,58<br>10,73 | 12,07<br>12,80 |  |

## P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af svovlholdige organosiliciumforbindelser med formlen



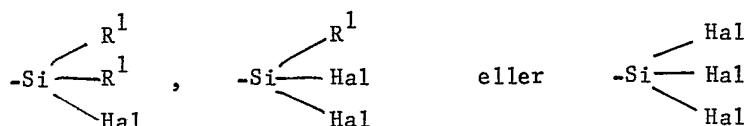
hvor Z betegner grupperne



i hvilke  $\text{R}^1$  betegner en alkylgruppe med lige eller forgrenet kæde på 1 til 8 carbonatomer, en cycloalkylgruppe med 5 til 8 carbonatomer, en benzylgruppe eller en eventuelt med methyl, ethyl eller chlor en eller flere gange substitueret phenylgruppe, og  $\text{R}^2$  betegner en alkoxygruppe med lige eller forgrenet carbonkæde med 1 til 8 carbonatomer, en methoxyethoxygruppe, en cycloalkoxygruppe med 5-8 carbonatomer, en phenoxygruppe eller en benzyloxygruppe, idet  $\text{R}^1$  og  $\text{R}^2$  kan have den samme eller forskellig betydning, Alk betegner en divalent mættet carbonhydridgruppe med 1 til 10 carbonatomer med lige eller forgrenet carbonkæde, der eventuelt er afbrudt en eller to gange med -O-, -S- eller -NH-, og x betegner et tal fra 2,0 til 6,0, k e n d e t e g n e t ved, at man på i og for sig kendt måde omsætter en forbindelse med formlen



hvor Alk har den ovenfor angivne betydning, Y betegner grupperne



i hvilke  $\text{R}^1$  har de ovenfor angivne betydninger, og Hal betegner et fluor-,chlor-, brom- eller jodatomb, med mindst én forbindelse med formlen  $\text{R}^3\text{OH}$ , hvor  $\text{R}^3$  betegner en alkylgruppe med lige eller forgrenet carbonkæde med 1-8 carbonatomer, en methoxyethylgruppe, en cycloalkylgruppe med 5-8 carbonatomer, en phenylgruppe eller en benzylgruppe, og, såfremt der er dannet en trialkoxysilan, om ønsket omsætter denne på i og for sig kendt måde med triethanolamin til den tilsvarende silatran, og at man derpå omsætter den dannede forbindelse med formlen Z-Alk-Hal, hvor Z, Alk og Hal har de ovenfor angivne betydninger, med et hydrogensulfid med formlen



hvor Me betegner ammonium, et alkalimetallatom eller et ækvivalent af et jordalkalimetallatom, og med svovl fortrinsvis i nærværelse af i det mindste ét orga-

nisk opløsningsmiddel, fraskiller fra det dannede halogenid og fjerner det organiske opløsningsmiddel.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendet ved, at man udfører sulfideringstrinnet med et hydrogensulfid valgt blandt natrium-, kalium-, cæsium- og ammoniumhydrogensulfid i pulverform og pulverformet svovl.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, kendet ved, at man udfører reaktionen i et inert organisk opløsningsmiddel eller opløsningsmiddelblanding, ved temperaturer fra  $> 20^{\circ}\text{C}$  til opløsningsmidlets eller opløsningsmiddelblandingsens kogepunkt.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 3, kendet ved, at man fjerner det i det første fremgangsmådetrin opståede hydrogenhalogenid fra reaktionsblandingen før sulfideringens begyndelse.

5. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af de foregående krav, kendet ved, at det første trin, fremstillingen af alkoxysilanen eller silatranen, og sulfideringstrinnet udføres i een og samme reaktionsbeholder.

Fremdragne publikationer:

Tysk fremlæggelsesskrift nr. 2141159

USA patent nr. 3849471.