



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210734

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 F 7/12

(22) Přihlášeno 17 07 80
(21) (PV 5086-80)

(40) Zveřejněno 29 05 81

(45) Vydáno 15 08 83

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Způsob výroby 2-(chlormethylfenyl)ethyltrichlorsilanu

Vynález se týká způsobu výroby 2-(chlormethylfenyl)ethyltrichlorsilanu, při němž se chlormetylace fenylethyltrichlorsilanu provádí v přítomnosti 1 až 10 % hmot. elementární síry, čímž se potlačují vedlejší reakce vznikajících chlormethylovaných produktů a podstatně snižuje vznik nežádoucích polymerních sloučenin.

Předmětem vynálezu je tedy způsob výroby 2-(chlormethylfenyl)ethyltrichlorsilanu chlormethylací fenylethyltrichlorsilanu chlormethylmethyletherem katalyzovanou chloridem zinečnatým, při němž se do reakčního prostředí přidává 1 až 10 % hmot. elementární síry.

Vynález se týká způsobu výroby 2-(chlormethylfenyl)ethyltrichlorsilanu chlormethylací 2-fenylethyltrichlorsilanu.

Je známo, že fenylalkylchlorsilany substituované chlormethylskupinami na aromatickém jádře lze připravovat dvěma způsoby: adicí organokřemičitých hydridů k chlormethylstyrenu a jeho derivátům (US pat. 3 925 434) a chlormethylací fenylalkylchlorsilanů (US pat. 3 413 329). Dosud popsané způsoby výroby chlormethylfenylalkylchlorsilanů však nejsou bez nevýhod. Tak např. ačkoliv hydrosilylace chlormethylstyrenu a jeho derivátů probíhá s vysokou konverzí výchozích látek, je ekonomie procesu silně snižována skutečností, že chlormethylstyren lze známými metodami obecně získat pouze v nízkém výtěžku (10 až 20 %, US pat. 2 780 604; Brit. pat. 792 859) za použití několikasupňové syntesy. Podle druhého z uvedených způsobů přípravy se tyto látky získávají chlormethylací fenylalkylchlorsilanů chlormethylmethyletherem za použití chloridu zinečnatého jako katalyzátoru. Podstatnou nevýhodou tohoto postupu, vycházejícího ze snadno dostupných surovin, je skutečnost, že při reakci a separaci produktů z reakční směsi dochází ke vzniku polymerních látek, což vede ke snížení celkového výtěžku připravované sloučeniny.

Tuto nevýhodu lze odstranit postupem podle vynálezu, při kterém se chlormethylace fenylethyltrichlorsilanu provádí v přítomnosti elementární síry. Bylo zjištěno, že její přidavek v množství 1 až 10 % hmotnostních účinně potlačuje vedlejší reakce vznikající při chlormethylování produktů a podstatně snižuje vznik nežádoucích polymerních sloučenin. Při přípravě výše uvedené sloučeniny se s výhodou postupuje tak, že se směs 1 molu fenylethyltrichlorsilanu, 2 až 4 molů chlormethylmethyletheru a 2 až 3 molů thionylchloridu zahřívá na teplotu 60 až 80 °C po dobu 0,5 až 1 hodiny, poté se do reakční směsi vnese 3 až 5 % hmotnostních elementární síry a 0,01 až 0,03 molu bezvodého chloridu zinečnatého a směs se zahřívá k varu do zreagování výchozího fenylethyltrichlorsilanu. Po skončení reakce se z reakční směsi odstraní síra a katalyzátor filtrací, zbylá reakční směs se zbaví těkavých podílů destilací za sníženého tlaku a produkt se získá vakuovou destilací.

2-(Chlormethylfenyl)ethyltrichlorsilan připravený podle vynálezu lze použít např. jako výchozí sloučeninu pro přípravu organofunkčních křemičitých sloučenin pro modifikaci chromatografických fází.

Dále uvedené příklady dokreslují postup podle vynálezu, aniž jej vymezují nebo omezují.

P ř í k l a d 1

Do reakční nádoby, opatřené míchadlem a zpětným chladičem, bylo vloženo 24 dílů hmotnostních (dále jen dílů) 2-fenylethyltrichlorsilanu, 22 dílů chlormethylmethyletheru a 26 dílů thionylchloridu a reakční směs byla udržována za stálého míchání ve varu po dobu 40 minut. Poté byla přidána směs obsahující 1 díl bezvodého chloridu zinečnatého a 11 dílů chlormethylmethyletheru, reakční směs byla zahřívána na teplotu varu po dobu 30 minut a ponechána za teploty místnosti po dobu 3 hodin. Po této době byla reakční směs zfiltrována a z filtrátu byly za sníženého tlaku při teplotě lázně nepřevyšující 80 °C oddestilovány níževroucí podíly. Analýzou zbývajících směsí plynovou chromatografií za použití vnitřního standardu bylo zjištěno, že obsahuje 47 % chlormethylfenylethyltrichlorsilanu, přičemž konverze výchozího 2-fenylethyltrichlorsilanu byla 96 %. Vakuovou destilací této směsi byl získán chlormethylfenylethylsilan ve výtěžku 35 % (t. v. 120 až 125 °C/0,53 kPa).

P ř í k l a d 2

V reakční nádobě, opatřené míchadlem a zpětným chladičem, byla směs 240 dílů 2-fenylethyltrichlorsilanu, 223 dílů chlormethylmethyletheru a 262 dílů thionylchloridu zahřívána na 80 °C po dobu 60 minut. Poté bylo do reakční směsi přidáno 25 dílů (3 % hmotnostní) elementární síry a 10 dílů bezvodého chloridu zinečnatého ve 106 dílech chlormethylmethyletheru. Reakční směs byla zahřívána na 60 °C 1 hodinu a dále byla 3 hodiny udržována při

teplotě 80 °C. Po odstranění chloridu zinečnatého a síry filtrací byl filtrát zahuštěn za vakua při teplotě nepřevyšující 80 °C. Chromatografickou analýzou bylo zjištěno, že konverse výchozího 2-fenylethyltrichlorsilanu činí 97,5 %, přičemž žádaný produkt, chlormethylfenylethyltrichlorsilan, vzniká v 78% výtěžku. Vakuovou destilací zahuštěného filtrátu byla tato látka získána v 65% výtěžku. Analýza pro $\text{Si}_1\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_4$ (239,6): nalezeno 37,74 % C, 3,50 % H; vypočteno 37,52 % C, 3,50 % H.

P ř í k l a d 3

V reakční nádobě z příkladu 1 byla směs obsahující 24 dílů fenylethyltrichlorsilanu, 22 dílů chlormethylmethyletheru a 26 dílů thionylchloridu zahřívána k varu po dobu 30 minut. Poté bylo přidáno 8 dílů (10 % hmot) práškové síry a směs 1 dílu bezvodého chloridu zinečnatého v 10 dílech chlormethylmethyletheru a výsledná směs zahřívána k varu dalších 30 minut, po ochlazení na teplotu místnosti míchána při této teplotě po dobu 3 hodin. Po odstranění katalyzátoru a síry filtrací a zahuštění filtrátu destilací za sníženého tlaku byl vakuovou destilací získán chlormethylfenylethyltrichlorsilan v 62% výtěžku.

P ř í k l a d 4

Příklad 2 byl zopakován s tím rozdílem, že místo 10 dílů bezvodého chloridu zinečnatého bylo použito 20 dílů této sloučeniny a po zahřívání výsledné směsi na 80 °C po dobu 1 hodiny byla směs míchána při teplotě místnosti 3 hodiny. Po zpracování reakční směsi způsobem uvedeným v příkladu 2, s tím rozdílem, že filtrace byla provedena přes sloupec chloridu sodného, byl získán chlormethylfenylethyltrichlorsilan v 76% výtěžku.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby 2-(chlormethylfenyl)ethyltrichlorsilanu chlormethylací fenylethyltrichlorsilanu chlormethylmethyletherem, katalyzovanou chloridem zinečnatým, vyznačený tím, že se tato reakce provádí v přítomnosti 1 až 10 % hmotnostních elementární síry.