



PATENTE DE INVENCION

SC 2576.-

319027

319027

Memoria Descriptiva
sobre

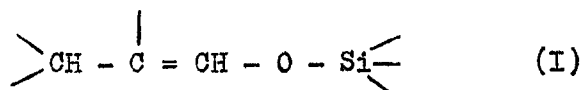
"Procedimiento de preparación de alqueno-l
iloxisilanos".

=.=.=.=.=.=.=.=

Solicitante: RHONE-POULENC, S.A., entidad francesa, residente en:
22 Avenue Montaigne, Paris-8è, Francia.

=.=.=.=.=.=.=.=

El presente invento se refiere a un procedi-
miento de preparación de compuestos organosilícicos
que presentan una o varias veces el agrupamiento de
fórmula





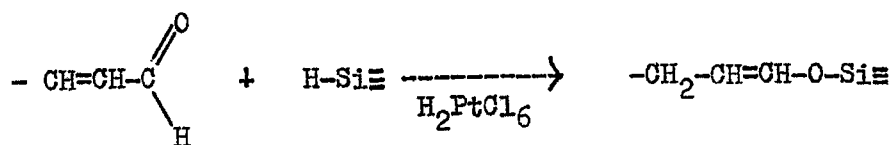
Tiene más especialmente por objeto la preparación de alqueno-1 iloxitrialsilanos, alqueno-1 iloxitri-cicloalsilanos, alqueno-1 iloxitriarilsilanos, portadores de al menos un átomo de hidrógeno sobre

5. cada uno de los átomos -1 y 3 del radical alqueniloxi.

Conocido es el modo de preparar alqueniloxi-silanos utilizando, por una parte, compuestos carbonilados o sus derivados metálicos y, por otra, hidrógeno- o halógenosilanos como productos de partida. Se

10. ha intentado por ejemplo preparar alqueno-1 iloxisilanos por reacción de cetonas o de aldehídos α , β -etilénicos con hidrógenosilanos en presencia de ácido cloroplatínico A.D. PETROV et Coll.: Bull Soc. Chim Fr. 1959 1932-1933; idem: Izv. Akad. Nauk 1958 954-963;

15. S.I. SADYKHADE et coll.: Proceed. Acad. Sci. USSR 121 523 (1958); idem: Zhur Obsheh. Khim. 29 3194-3198 (1959), efectuándose la reacción por adición de hidrógenosilano sobre un compuesto carbonilado según el esquema:



20. Se ha intentado igualmente preparar alquenilo-xisilanos por dehidrocondensación de la acetona con el trietilsilano en presencia de metales alcalinos N.P. KHARITONOV et coll.: Khim. i Prakt. Primenene Kremneorg. Soedinii N^o 1, 217-220 (1958) 7.

25. Pero A.N. NESMEYANOV: Proceed. Acad. Sci.

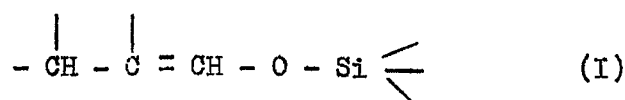
319027

- 3 -



USSR 128 785 (1959) ha demostrado que el producto obtenido por KHARITONOV no era el alqueniloxisilano esperado.

- Pueden también prepararse los alqueno-1 iloxisilanos por reacción de halógenosilanos con enolatos alcalinos C.R. KRUGER et coll.: J. Organom. Chem. 1 476 (1964) o de derivados mercurícos de aldehidos o de cetonas (A.N. NESMEYANOV et coll. Proceed. Acad. Sci. USSR 128 785 (1959)7.
10. Se ha descubierto ahora que pueden prepararse compuestos órganosilícicos que comprenden una o varias veces el agrupamiento de fórmula

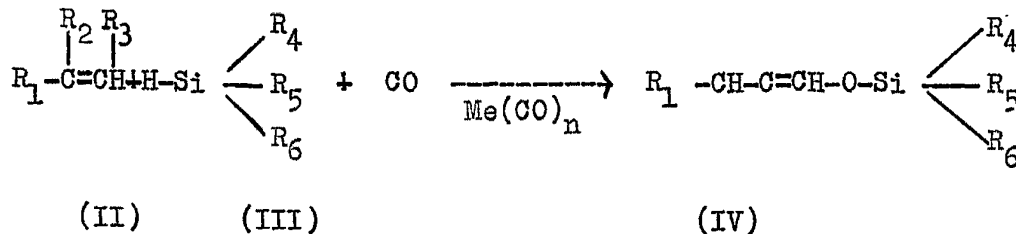


- operando directamente a partir de compuestos olefínicos. Según este nuevo procedimiento se hace reaccionar conjuntamente óxido de carbono, un compuesto orgánico tal y como se define anteriormente, que tenga eventualmente uno o varios agrupamientos de fórmula
15. $\begin{matrix} \diagdown & & \diagup \\ & \text{C} = \text{C} & \\ \diagup & & \diagdown \\ & & \text{H} \end{matrix}$ de carácter olefínico, y un compuesto órganosilícico, tal como se define anteriormente, que presente un, o eventualmente varios, enlaces hidrógeno-silicio, efectuándose la reacción en presencia de un carbonil metálico o de un compuesto que proporcione un carbonil metálico en las condiciones operatorias, y operando con calor y a presión.
- 20.

25. La reacción que está en la base de este procedimiento puede estar representada por el esquema que sigue, en el cual los diferentes símbolos representan



átomos o radicales cuyo significado se facilita más adelante.



- Como compuesto olefínico (II) pueden utilizarse cualquier compuesto hidrocarbonado que comprenda un doble enlace de carácter olefínico entre dos átomos de carbono y por lo menos un átomo de hidrógeno unido a uno de estos átomos de carbono. Estos compuestos pueden ser compuestos hidrocarbonados o compuestos que comprendan incluso agrupamientos funcionales, con tal de que, en las condiciones operatorias, estos agrupamientos sean compatibles con la reacción considerada anteriormente. En el esquema anterior los símbolos R_1 , R_2 , R_3 , idénticos o diferentes, pueden pues representar ya sea un átomo de hidrógeno ya un radical hidrocarbonado que está con preferencia saturado, pero que también puede ser un radical hidrocarbonado que lleve otro enlace doble carbono-carbono susceptible de reaccionar igualmente con el óxido de carbono y un silano como se indica previamente, o sea un radical aromático, pudiendo además comprender estos diversos radicales eventualmente sustituyentes diversos no susceptibles de perturbar la reacción de formación de los agrupamientos (I) y no dando lugar, o prácticamente no dándolo, a reacciones parásitas. Dos de los radicales R_1 ,

319027



- 5 -

2000

R_2 , R_3 pueden además formar juntos un radical divalente, polimetileno o alquenileno, sustituido o no. El compuesto (II) puede ser también policíclico.

- Más específicamente, cuando representan radicales, los símbolos R_1 , R_2 , R_3 pueden representar radicales alquilos, principalmente alquilos inferiores, radicales cicloalquilos, especialmente ciclopentilo, ciclohexilo, radicales arilos, principalmente fenilo y fenilo sustituido por radicales alquilos inferiores o por átomos o agrupamientos funcionales no susceptibles de interferir en la reacción considerada aquí, radicales aralquilos y especialmente fenilalquilos. Cuando dos de los radicales R_1 , R_2 , R_3 forman juntos un radical divalente, ha lugar especialmente a citar los conjuntos que participan en la constitución de ciclos hidrocarbonados que tengan de 5 a 8 átomos de carbono.
- 5.
- 10.
- 15.

- Más específicamente aún, como compuestos olefínicos pueden utilizarse α -olefinas, como por ejemplo el etileno, el propileno, el buteno-1, el penteno-1; olefinas ramificadas como: isobuteno, diisobutileno; cicloolefinas como: ciclohexeno, metilciclohexeno, cicloocteno, norbornileno; compuestos vinilo ó alquenilo aromáticos como estireno, alilbenceno, viniltolueno; olefinas sustituidas como el cloruro de vinilo.
- 20.
- 25.

- Como compuesto organosilícico (III) puede utilizarse cualquier compuesto que comprenda al menos un átomo de silicio y al menos un átomo de hidrógeno unido a un átomo de silicio, así como eventualmente radicales diversos, con tal que, en las condiciones
- 30.



- de la reacción, estos radicales no sean susceptibles de perturbar la reacción de formación de agrupamientos de fórmula (I) y no den lugar, o prácticamente no lo den, a reacciones parásitas. En el esquema anterior R_4 , R_5 , R_6 pueden representar radicales alqu \underline{i} los, cicloalqu \underline{i} los, arilos, alquilarilos, oaralqu \underline{i} los, eventualmente sustituidos, en particular tales como los considerados anteriormente para R_1 , R_2 , R_3 . Los radicales R_4 , R_5 , R_6 pueden también representar radicales funcionales tales como alqu \underline{i} loxi, principalmente alqu \underline{i} loxi inferiores, cicloalqu \underline{i} loxi, ariloxi, en particular fenoxi y alquilfeniloxi, aralqu \underline{i} loxi. Aun cuando el nuevo procedimiento según el invento esté especialmente ideado para reacciones que hagan intervenir compuestos organosilícicos en los cuales R_4 , R_5 , R_6 tienen los significados que acaban de darse, se puede igualmente tratar de aplicarlo con compuestos organosilícicos en los cuales ciertos de los símbolos R_4 , R_5 , R_6 representan un átomo de hidrógeno o radicales organosililos u organosililoxi o incluso radical orgánicos monovalentes sustituidos por uno o varios radicales organosililos, que eventualmente comprendan uno o varios enlaces silicio-hidrógeno. Naturalmente los radicales R_4 , R_5 , R_6 pueden ser idénticos o diferentes.

Más específicamente, como compuestos silícicos (III) pueden utilizarse:

- monosilanos como: trimetilsilano, trietilsilano, trimetoxisilano, trietoxisilano, trifenilsilano, difenilsilano, dimetilfenilsilano, metildimetoxisilano.

319027



- 7 -

- disilanos como el pentametildisilano,
 - siloxanos como tetrametil-1,1,3,3 disiloxano, tetraetil-1,1,3,3 disiloxano,
 - di(silil)alcanos como el di(dimetilsilil)-1,2 etano, el di(dimetilsilil)-1,4 butano.
- 5.

Tal y como se ha indicado anteriormente, el procedimiento según el presente invento comprende no solamente el caso en que la acción del óxido de carbono se ejerce sobre una mezcla de producto (II) que no comprende más que un agrupamiento reactivo $\text{C}=\text{C}$ y de producto (III) que no comprende más que un scio enlace hidrógeno-silicio, sino igualmente el caso en que intervienen compuestos (II) que comprenden varios agrupamientos reactivos $\text{C}=\text{C}$ y compuestos (III) que comprenden varios átomos de silicio y varios átomos de hidrógeno directamente unidos a uno o varios átomos de silicio.

10.

15.

Asimismo el procedimiento según el invento no se limita a reacciones que no hacen intervenir más que un solo compuesto organosilícico determinado y un solo compuesto olefínico determinado. Es obvio que puede hacerse reaccionar el óxido de carbono en una mezcla de compuestos olefínicos tal y como se definen anteriormente con uno o varios compuestos organosilícicos. Sin embargo en la práctica se está más bien interesado por reacciones que no hagan intervenir más que un compuesto definido de cada categoría y más especialmente un monoolefínico y un monohidrogenomonosilano.

20.

25.

30. Cuando en el compuesto olefínico (II) R_1 es



un átomo de hidrógeno, siendo R_2 y R_3 radicales diferentes, puede obtenerse naturalmente compuestos (IV) isómeros, dependiendo la proporción de cada uno de ellos de la naturaleza de R_2 y R_3 .

5. Es preciso señalar que, incluso con compuestos como los definidos anteriormente, es decir, cuyos únicos agrupamientos reactivos en las condiciones operatorias son agrupamientos $\text{>C} = \underset{\text{H}}{\text{C}}$ olefínicos y agrupamientos $\text{H} - \text{Si} \leftarrow$, pueden producirse reacciones
10. anexas tales como adición de hidrogenosilanos sobre los compuestos olefínicos iniciales o finales, cortes de enlaces hidrógeno-silicio con, como consecuencia, una fijación al menos parcial del hidrógeno liberado sobre los compuestos no saturados. La importancia de
15. estas reacciones secundarias puede variar según los reactivos específicos en presencia y además según las condiciones en las cuales se efectúa la reacción.
- Como se desprende del esquema de reacción dado anteriormente, basta teóricamente que las cantidades de reactivos (II) y (III) puestas en práctica
20. sean tales que el número de enlaces $\text{>Si} - \text{H}$ aportados por el compuesto (III) sea igual al número de agrupamientos olefínicos $\text{>C} = \underset{\text{H}}{\text{C}}$ verdaderos aportados por el compuesto (II). Es conveniente sin embar
25. go operar con un exceso de compuesto orgánico (II) con respecto silícico (III). En particular para el caso prácticamente más interesante, reacción de una mono-
30. olefina con un monohidrogenosilano, se prefiere utilizar entre 1 mol y 10 moles, y más particularmente 1,5 y 2 moles, de olefina para 1 mol de monohidrogeno-

319027 28001300



- 9 -

monosilano.

Puede operarse en presencia o no de un disolvente inerte en las condiciones de la reacción.

Este disolvente puede ser un hidrocarburo como el ciclohexano o el benceno.

5.

Como catalizadores se utilizan los derivados carbonilos de los metales del grupo VIII del sistema periódico, o derivados de estos metales que en las condiciones de la reacción el carbonil metálico

10.

correspondiente, como los óxidos y las sales de ácidos orgánicos. Como catalizador conveniente a la realización del procedimiento, se puede más particularmente utilizar el hierro pentacarbonilo, el níquel tetracarbonilo y el dicobalto octacarbonilo. El acetato de cobalto constituye un ejemplo de sal que se transforma

15.

en metal carbonilo en las condiciones de la reacción. La proporción de catalizador a emplear puede variar

en límites bastante amplios; una proporción, expresada en peso de metal, de 0,5 a 10% con relación al

20.

peso del compuesto organosilicio realizado resulta bastante conveniente.

La temperatura a la cual se opera depende de los reactivos empleados. Puede estar comprendida entre 100 y 250° y puede situarse preferentemente entre 140 y 200°C.

25.

La presión utilizada no es crítica y debe escogerse en forma que asegure la estabilidad del metal carbonilo en las condiciones de temperatura utilizadas.

30.

Eventualmente puede hacerse actuar simultá-



neamente hidrógeno molecular. La presencia de hidrógeno tiene generalmente por efecto aumentar la velocidad de reacción.

5. Los compuestos organosilícicos caracterizados por el agrupamiento (I) tienen aplicaciones diversas en la industria de los compuestos organosilícicos. Pueden en particular utilizarse en reacciones de polimerización.

10. Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, ilustran el invento y muestran la forma en que puede realizarse.

Ejemplo 1

15. En un autoclave de acero inoxidable de 250 cm³, provisto de dispositivos de agitación y de calentamiento, se carga:

- 29 g de trietilsilano (0,25 mol)
- 3,4 g de dicobalto octacarbonilo $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, o sea 4% en peso de Co con relación al trietilsilano,
- 50 cm³ de ciclohexano.

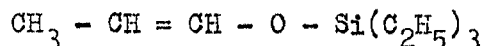
20. Se purga el autoclave con óxido de carbono, se cargan 13 g de etileno (0,454 mol) lo que lleva la presión a 13 bares. Se inyecta entonces óxido de carbono hasta obtener una presión de 137 bares. Se agita y calienta y, en 35 mn, la temperatura alcanza 170°C
25. (la presión se eleva entonces a 219 bares). Se eleva la presión total hasta 300 bares por inyección de óxido de carbono y se mantiene a 170°C durante 3 h 10 mn. La presión baja a 258 bares. Se enfría, desgasifica y destila la masa reaccional;
30. después de eliminación del disolvente, de trazas de trietilsilano y de frac-

319027



- 11 -

ciones ligeras diversas, se aislan 16 g de una fracción que hierve a 74-86°C bajo 15 mm de mercurio y que titra 90% en (propeno-1 il)oxitrietilsilano:



(dosificación por cromatografía).

5. Por rectificación sobre columna de banda giratoria, se aísla un producto que hierve a 86-87°C bajo 41 mm de mercurio y que titra 99% en (propeno-1 il)oxitrietilsilano ($n_D^{22,8} = 1,4300$). El rendimiento global en (propeno-1 il)oxitrietilsilano es de 44% con relación al trietilsilano. La constitución del (propeno-1 il) oxitrietilsilano se establece por el espectro I.R. y el espectro de resonancia magnética nuclear (R. M.N.). Por hidrogenación sobre el níquel Raney se obtiene el propiloxitrietilsilano,

$$\text{Eb}_{13} = 61-62^\circ\text{C} \quad n_D^{20} = 1,4175$$

15. $\text{Eb}_{16} = 64-65^\circ\text{C}$ y $n_D^{20} = 1,4177$ según H. BREEDERVELD y WATERMAN : Rec. Trav. Chim 72 711-715 (1963)

Ejemplo 2

En el autoclave descrito en el ejemplo 1 se carga:

20. - 29 g de trietilsilano (0,25 mol)
 - 3,4 g de dicobalto octacarbonilo
 - 50 cm³ de ciclohexano.

25. Se purga el autoclave con óxido de carbono y se introducen 43 g de propeno (1,02 mol). La presión se eleva a 9 bares. Se carga el óxido de carbono hasta la obtención de una presión de 110 bares. Se calienta



- con agitación hasta 165°C en 50 mn. La presión es entonces de 273 bares. Se mantiene a esta temperatura durante 10 horas. La presión disminuye hasta 147 bares. Se enfría, desgasifica y destila la masa reaccional. Se obtienen 33 g de una fracción que hierve a 80-82°C bajo 20 mm de mercurio que, según la dosificación por cromatografía, es de 98% buteniloxi-trietilsilano isómeros, o sea un rendimiento de 70% con relación al trietilsilano.
- 5.
10. Según los espectros infra-rojos y R.M.N. la mezcla obtenida está constituida por (n.buteno-1 il) oxitrietilsilano e isobuteniloxitrietilsilano.
- Por hidrogenación de esta fracción sobre níquel Raney se obtiene una mezcla 60/40 de n. butiloxitrietilsilano e isobutiloxitrietilsilano, identificadas por espectrografía I.R. y R.M.N., lo que confirma que el producto obtenido por la reacción anterior es una mezcla de (n.buteno-1 il)oxitrietilsilano e isobuteniloxitrietilsilano.
- 15.
20. Ejemplo 3
- En el autoclave del ejemplo 1 se carga:
- 29 g de trietilsilano (0,25 mol)
 - 3,4 g de dicobalto octacarbonilo
 - 50 cm³ de ciclohexano
25. - 41 g de n.buteno-1 (0,73 mol).
- Se opera como está indicado en el ejemplo 1. En 40 mn se lleva la temperatura a 170°C. La presión es entonces de 229 bares. Se mantiene a esta temperatura durante 5 h 30 mn. La presión se mantiene entre
30. 250 y 300 bares por inyección de óxido de carbono.

319027



- 13 -

Después de los tratamientos usuales, se destila y obtiene una fracción de $Eb_{15} = 90-120^{\circ}C$, la cual, después de la dosificación por cromatografía, está a 58% en penteniloxitrietilsilanos isómeros, o sea un rendimiento de 27% con relación al trietilsilano.

5. Por rectificación se obtiene una fracción de $Eb_{16} = 91-93^{\circ}C$ formada por 99% de los isómeros anteriores, caracterizados por sus espectros I.R. y R.M.N.: (metil-2 buteno-1 il)oxitrietilsilano y (n. penteno-1 il)oxitrietilsilano.

10.

Ejemplo 4

En el autoclave del ejemplo 1 se carga:

- 29 g de trietilsilano (0,25 mol)
- 3,8 g de dicobalto octacarbonilo
- 15. - 50 cm³ de ciclohexano

y, después de purga con óxido de carbono, 14 g de isobuteno (0,25 mol). Se introduce el óxido de carbono hasta una presión de 100 bares. Se calienta a continuación con agitación hasta 170°C en 50 mn. Se lleva la presión a 292 bares por inyección de óxido de carbono y se mantiene durante 44 horas a 170°C.

20.

Después de los tratamientos usuales, se aíslan por destilación 13,6 g de una fracción que hierve a 85-115° bajo 15 mm de mercurio que, según dosificación por cromatografía está constituida en un 44% por una mezcla de isopenteniloxitrietilsilano e isopentiloxitrietilsilano caracterizados por sus espectros I.R. y R.M.N. Por rectificación, se obtiene un producto que hierve a 85-86°C bajo 16 mm de mercurio y que comprende:

25.

30.



- 60 % de isopenteniloxitrietilsilano
- 40 % de isopentiloxitrietilsilano.

Ejemplo 5

En el autoclave del ejemplo 1 se carga:

- 5. - 29 g de trietilsilano
- 3,4 g de dicobalto octacarbonilo
- 84 g de hexeno-1 (1 mol).

Se establece una presión de 100 bares de óxido de carbono y se eleva la temperatura a 165°C en 55 mn. Se mantiene a 165-175°C durante 4 horas.

Después de los tratamientos usuales, se aíslan por destilación 45,8 g de una fracción que hierve a 108-115°C bajo 15 mm de mercurio que, según el análisis por cromatografía y los espectros I.R. y R.M.N. está constituida por hepteniloxitrietilsilanos isómeros, hexiltrietsilano y un poco de hexaetildisiloxano.

Ejemplo 6

En el autoclave del ejemplo 1 se carga:

- 20. - 29 g de trietilsilano
- 3,4 g de dicobalto octacarbonilo
- 90 g de diisobuteno (trimetil-4,4,2 penteno-1 y -2), o sea 0,8 mol.

Se establece en el autoclave una presión inicial de 160 bares de óxido de carbono. Se calienta con agitación para llevar la temperatura a 180°C en 40 mn. Se eleva entonces la presión a 300 bares por inyección de óxido de carbono, se mantiene 12 horas a 180°C, estabilizando la presión a 300 bares por inyecciones sucesivas de óxido de carbono.

30. Se enfría y desgasifica el autoclave y tra-

310027



- 15 -

siega un líquido amarillo claro. Se enjuaga el autoclave con 30 g de diisobuteno.

5. Por destilación se recogen 39,8 g de una fracción de punto de ebullición 119-135°C bajo 15 mm de mercurio que, según la dosificación por cromatografía y los espectros infra-rojo y R.M.N., está constituida por 56% de (trimetil-3,5,5 hexeno-1 il)oxitriethylsilano. El rendimiento de este compuesto es de 35% sobre el triethylsilano.

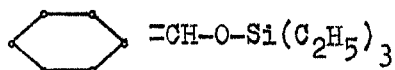
10. Ejemplo 7

En el autoclave del ejemplo 1 se carga:

- triethylsilano 29 g
- dicobalto octacarbonilo 3,4 g
- 82 g de ciclohexeno (1 mol).

15. Se establece en el autoclave una presión inicial de óxido de carbono de 150 bares. Se calienta con agitación hasta obtener una temperatura de 170°C en 1 h 50 mn. La presión se eleva a 210 bares. Se mantiene la temperatura y la presión a estos valores durante 15 horas.

20. Después de los tratamientos usuales se destila un líquido coloreado y se obtienen 51,7 g de una fracción que hierve a 127-128°C bajo 15 mm de mercurio lo que representa un rendimiento de 87% con relación
25. al triethylsilano realizado. Según la dosificación por cromatografía y los espectros I.R. y R.M.N. este producto está constituido por 85% de (ciclohexilideno-metoxi)triethylsilano:



Ejemplo 8

En el autoclave descrito en el ejemplo 1 se carga:

5. - trietilsilano 29 g
 - dicobalto octacarbonilo 3,4 g
 - 75 g de norborneno (0,79 mol).

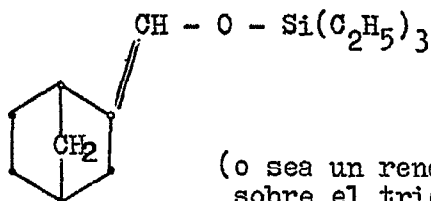
Se establece en el autoclave una presión inicial de 110 bares de óxido de carbono. Se calienta con agitación para alcanzar 180°C en 50 mn. La presión se eleva entonces a 137 bares. Se mantiene a 4 h 30 mn a esta temperatura y a esta presión.

10.

Después de los tratamientos usuales se destilan 45,8 g de una fracción que hierve a 135-140°C bajo 15 mm de mercurio en la cual se dosifica por cromatografía:

15.

- 85% de Δ (biciclo-2,2,1 heptilideno-2)metoxi7trietilsilano:



(o sea un rendimiento de 65% sobre el trietilsilano)

- y 15 % de hexaetildisiloxano.

El Δ (biciclo-2,2,1 heptilideno-2)-metoxi7-trietilsilano se identifica por espectrografía I.R. y R.M.N., así como por transformación, en Δ (biciclo-2,2,1 heptil)metoxi7trietilsilano, efectuándose esta transformación por hidrogenación sobre una fracción rectificadada de la mezcla anterior.

20.

319027

- 17 -



Ejemplo 9

En el autoclave descrito en el ejemplo 1

se carga:

- 36,8 g de difenilsilano (0,25 mol)

5. - 4,3 g de dicobalto octacarbonilo

- después de purga con óxido de carbono, 18 g de etileno (0,64 mol), lo cual lleva la presión a 38 bares.

Se eleva la presión a 138 bares por inyección de óxido de carbono, se calienta con agitación

10. para elevar la temperatura a 170°C. La presión se eleva entonces a 200 bares. Se mantiene la temperatura a

170°C y la presión a 250 bares por inyección de óxido de carbono durante 7 horas. Se enfría y desgasifica

el autoclave. Después de los tratamientos usuales de

15. la masa reaccional, se destilan y recogen 22 g de una fracción de punto de ebullición 140-160°C bajo 0,7 mm

de mercurio en la cual se dosifica por cromatografía

75% de difenildil[(propeno-1 il)oxi]7-silano, lo que representa un rendimiento de 22% con relación al difenil

20. silano.

Por rectificación de esta fracción se obtiene

el difenildil [(propeno-1 il) ox]7 silano puro $E_{b_{0,3}}$

= 116-117°C identificado por espectrografía I.R. y

R.M.N.

25. Ejemplo 10

En el autoclave descrito en el ejemplo 1 se

carga:

- trietilsilano 29 g

- dicobalto octacarbonilo 3,4 g

30. - ciclohexeno 82 g (1 mol).



- Se purga el autoclave con óxido de carbono y se establece una presión de óxido de carbono de 150 bares, después una presión parcial de hidrógeno de 50 bares. Se calienta a 166°C en 40 mn. La presión se eleva a 282 bares. La reacción comienza brutalmente y la presión desciende a 179 bares. La temperatura se eleva a 198°C. Se mantiene la presión entre 200 y 250 bares por inyección de óxido de carbono. Después de 20 mn de reacción, se establece la presión. Después de una hora de calentamiento, se enfría, desgasifica y se destila después la masa reaccional. Se recogen 52,5 g de una fracción que hierve a 130-135°C bajo 17 mm de mercurio, cuyo análisis por cromatografía conjugada con el estudio de los espectros I.R. y R.M.N. muestra que comprende:
- 5% de hexaetildisiloxano
 - 76% de (ciclohexilideno metoxi)trietilsilano (a)
 - 17% de \angle (ciclohexeno-1 il)metoxi \angle trietilsilano, (b)
- lo que, para el conjunto de los isómeros (a) y (b), representa un rendimiento de 86% con relación al trietilsilano realizado.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha y número siguientes: 28 de octubre de 1964, nº PV. 993.004, acogiéndose, por lo tanto,

3190272

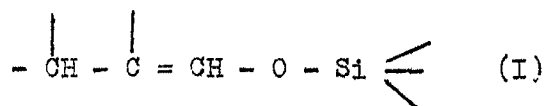


- 19 -

a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Pa patente de Invención por 20 años en España sobre: "Pro

5. cedimiento de preparación de alqueno-1 iloxisilanos"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento de preparación de alqueno-1 iloxisilanos que comprende uno o varios agrupamientos de la fórmula



10. a partir de compuestos organosilícicos que presentan átomos de hidrógeno directamente unidos a átomos de silicio, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar óxido de carbono con:

15. - un compuesto orgánico que comprende un o eventualmente varios, agrupamientos de fórmula $\begin{array}{l} > \text{C} = \text{C} \\ & \diagdown \\ & \text{H} \end{array}$ de carácter olefínico, así como eventualmente radicales o funciones diversas siempre que estos radicales o funciones sean compatibles con la formación de agrupamientos de fórmula (I),

20. - y un organosilano, un organosiloxano o un compuesto hidrocarbonado que comprende sustituyentes organosililos, presentando estos diversos compuestos organosilícicos al menos un enlace silicio-hidrógeno, así como eventualmente radicales y funciones diversas siem
25. pre que estos elementos sean compatibles con la formación de agrupamientos de fórmula (I),

- efectuándose la reacción en presencia de un car-



bonil metálico que se deriva de un metal del grupo VIII del sistema periódico, o de un compuesto de estos metales transformable en un carbonil metálico en las condiciones operatorias,

5. - y operando con calor y a presión, eventualmente en presencia de hidrógeno molecular.

2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, según el cual la reacción se efectúa bajo presión de hidrógeno.

10. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, en el cual el catalizador es el dicobalto octacarbonilo.

15. 4ª.- "Procedimiento de preparación de alqueno-iloxisilanos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 OCT. 1933

RHONE-POULENC, S.A.-

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
Firmado: F. Hernández Ruiz