



ESPAÑA

ES	441.418	(6) A1
	2.10.75	

## PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
74 33041	1 de octubre de 1.974	Francia
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPUESTOS ORGANOSILICICOS.		
(71) SOLICITANTE(S)		
RHONE-POULENC INDUSTRIES, entidad francesa.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
22 avenue Montaigne, PARIS 8e, Francia.		
(72) INVENTOR(ES)		
M. Michel BARGAIN y M. Marcel LEFORT.		
(73) TITULAR(ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. Jaime Gómez-Acebo y Modot.,		

**POOR  
QUALITY**

PATENTE DE INVENCION

Ref. ICI CASE Dd. 27396A/27598-3P

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPUESTOS  
ORGANOSILICICOS.

-----

*Solicitante:* RHONE-POULENC INDUSTRIES, entidad francesa,  
residente en 22 Avenue Montaigne, PARIS 8e,  
Francia.

-----

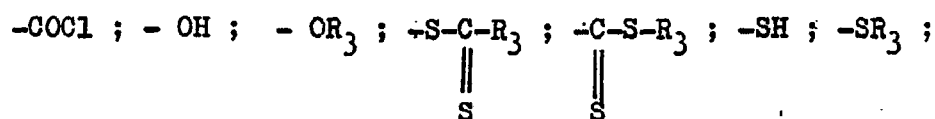
La presente invención comprende un procedimiento de preparación de compuestos organosilícicos, concretamente, compuestos silíceos que contienen en su molécula al menos dos grupos funcionales.



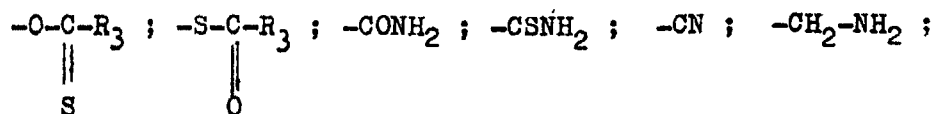
cho heteroátomo; G, representa un radical orgánico de valencia (m + 1) que tiene de 1 a 30 átomos de carbono; m, es un número entero que toma los valores 1, 2 y 3; Y, representa grupos funcionales idénticos o diferentes elegidos de la lista compuesta por : -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -COOH, COOM (M representa un átomo de sodio, de potasio o de litio); -COOR<sub>3</sub> ;  $\begin{array}{c} +O-C-R_3 \\ || \\ O \end{array}$  ;

5

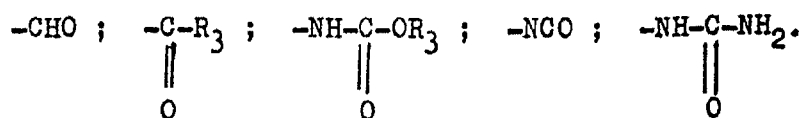
10



15



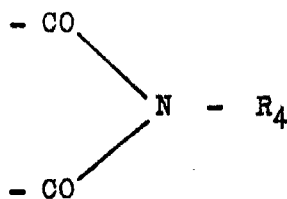
20



25

el radical R<sub>3</sub> representan de un radical alquilo recto o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Además dos grupos Y pueden constituir juntos un grupo imida:

30



en la que  $R_4$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo recto o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

5

Mas precisamente los diversos símbolos anteriores pueden tomar los significados siguientes:

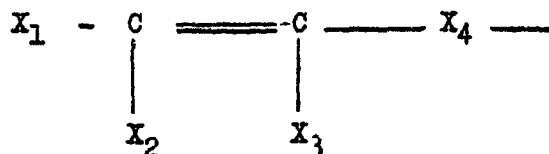
10

- R : un grupo alquilo recto o ramificado, eventualmente sustituido por uno o varios átomos de halógeno, un grupo cicloalqueno eventualmente sustituido por uno o varios átomos de halógeno. En este contexto se pueden mencionar los grupos alquilo rectos o ramificados que tienen como máximo 6 átomos de carbono y eventualmente sustituidos por 1 a 3 átomos de cloro y/o de fluor tales como los grupos siguientes: Vinilo; alilo; dicloro-2,2vinilo; tricloro-1,2,2vinilos; propen-2 ilo; buten-2 ilo; prope-1 ilo; buten-1 ilo; metil-2 propen-1 ilo.

15

R puede igualmente representar un grupo monovalente, de fórmula:

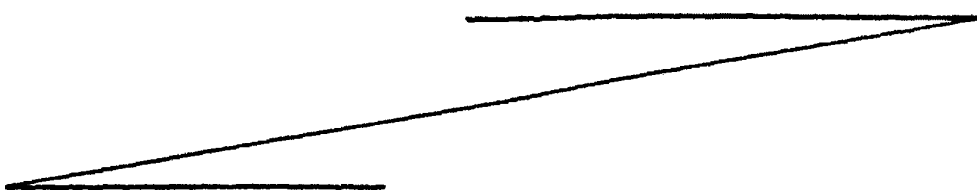
20

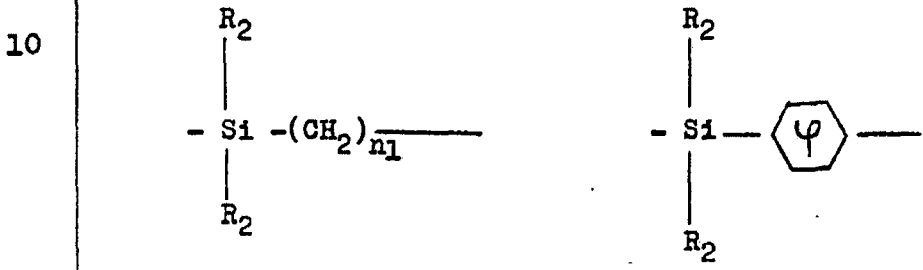
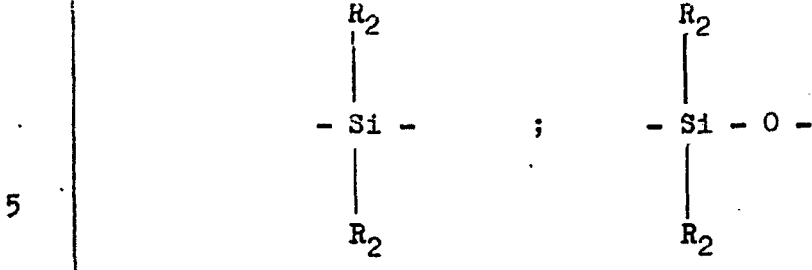


25

en la que los símbolos  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo recto o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenilo;  $X_4$  designa uno de los grupos organosilícicos siguientes:

30





15

en la que  $R_2$  representa un grupo metilo, o fenilo y  $n_1$ , es un número entero igual a 1, 2 ó 3;

20

-  $R_1$ : idéntico o diferentes, grupos alquilo rectos o ramificados que tienen como máximo 6 átomos de carbono y eventualmente sustituidos por uno a cuatro átomos de cloro y/o de fluor e por un grupo nitrilo; grupos fenilo, tolilo o xililo, estos radicales aromáticos estando eventualmente sustituidos por uno a cuatro átomos de cloro y/o de fluor. Entre estos radicales se pueden citar los grupos siguientes :

25

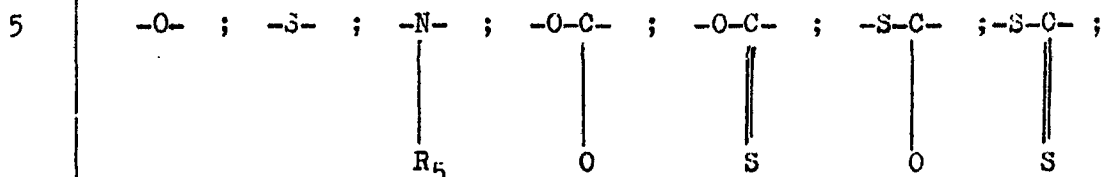
metilo, etilo, trifluoro-4,4,4 butilo, fenilo, p-, m- ó o-tolilo, xililo, p-, m-clorofenil dicloro-3,5-fenilo, triclorofenilo, tetraclorofenilo,  $\beta$ -cianoetilo,  $\gamma$ -cianopropilo.

30

- $R'$ : un radical divalente definido anteriormente tal como el metileno, etileno, trimetileno, metiletileno, e-

tilideno, tetrametileno, isopropilideno;

- X: uno de los grupos siguientes unidos por el heteroátomo al radical R' :

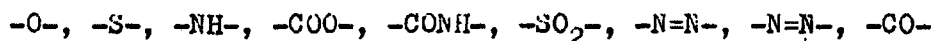


10      en la que R<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo recto o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, tal como el metilo o el etilo.

15      - G : uno de los radicales siguientes : a) un radical puramente hidrocarbonado alifático, recto o ramificado, cicloalifático, saturado o insaturado, aromático, monocíclico o policíclico, eventualmente sustituido por radicales metilo o por átomos de cloro, los radicales aromáticos estando unidos entre sí por el enlace de valencia o formando entre sí un sistema ortocondensado u orto y pericandensado; b) un

20      radical heterocíclico saturado, insaturado o aromático, mono o policíclico que contiene como mínimo uno de los heteroátomos -O-, N, y S, estos radicales heterocíclicos pueden estar eventualmente sustituidos por radicales metilo; c) una cadena de varios radicales tales como los definidos anteriormente en los párrafos (a) y (b) y unidos entre sí por el enlace

25      de valencia o por uno de los grupos siguientes :



30



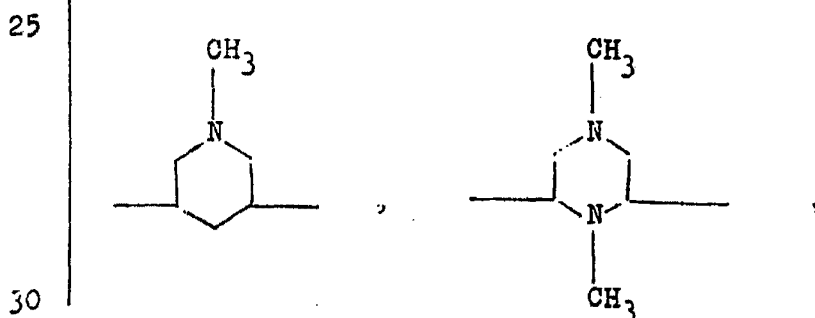
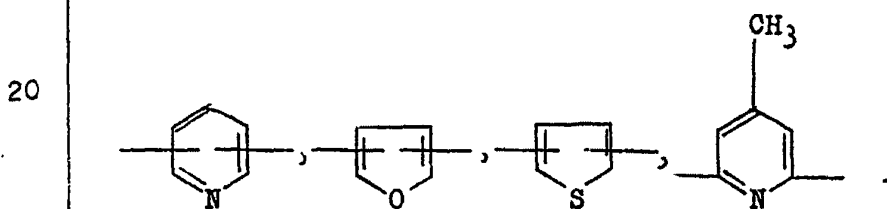
o también por un grupo alquileno o alquilideno de 1 a 4 átomos de carbono.

Entre los radicales que acabamos de mencionar G representa más particularmente:

5 a<sub>1</sub>) un radical G<sub>1</sub>, alquileno, alquilideno, alquénileno, alquénilideno recto o ramificado que tiene como máximo 12 átomos de carbono; cicloalquileno, cicloalquénileno que tiene de 5 a 8 átomos de carbono en el ciclo. A título ilustrativo se pueden citar los radicales metileno, etileno, 10 etilideno, ciclohexileno, butileno;

b<sub>1</sub>) un radical fenileno, toluileno o xilileno;

c<sub>1</sub>) un radical heterocíclico, monocíclico, saturado, insaturado o aromático y que contiene como heteroátomo 15 uno o varios átomos de oxígeno, de nitrógeno o de azufre, y que contiene de 4 a 5 átomos de carbono en el ciclo; los radicales heterocíclicos pudiendo estar sustituidos por uno o dos grupos metilo. A título ilustrativo se pueden citar los radicales siguientes :



d<sub>1</sub>) un radical divalente constituido por una cadena de dos grupos tales como los definidos en el párrafo a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub> y unidos entre sí por el enlace de valencia o un heteroátomo o un grupo de fórmula :

5

-O-, -NH-, -COO-, -CONH-, -SO<sub>2</sub>-, -N=N-, -N=N-, -CO-,

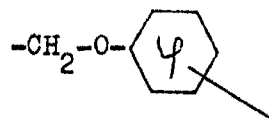


10

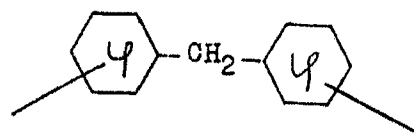
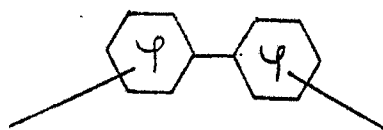
o también por un grupo alquileno o alquilideno que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

A título ilustrativo se pueden citar los radicales de fórmula siguiente :

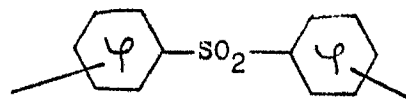
15



20



25

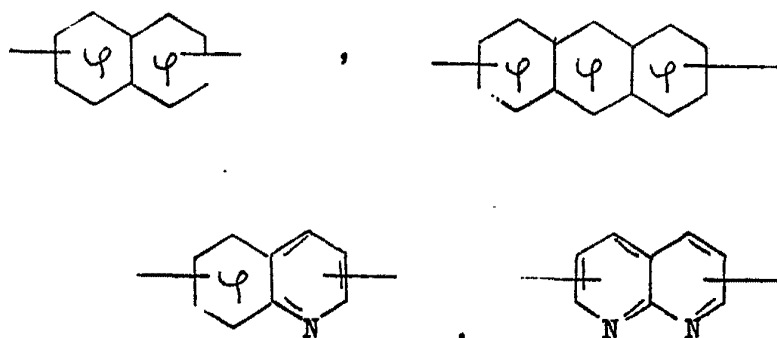


30

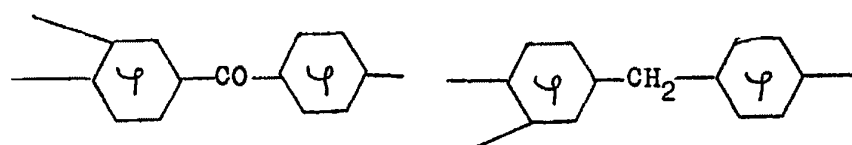
e<sub>1</sub>) un radical aromático constituido por una cadena de dos a tres ciclos aromáticos carbocíclicos o heterocíclicos

clicos y que forman entre sí un sistema ortocondensado, este radical aromático puede estar sustituido por grupos metilo.

A título ilustrativo los ciclos aromáticos son núcleos bencénicos y piridínicos. Estos radicales son por, ejemplo, los siguientes:



G puede igualmente representar un radical trivalente constituido por un radical benceno triilo, naftaleno triilo, piridino triilo. El radical trivalente puede estar constituido por dos núcleos bencénicos unidos entre sí por el enlace de valencia o por uno de los grupos definidos en el párrafo d<sub>1</sub>; entre los grupos trivalentes se pueden mencionar a título ilustrativo los grupos siguientes:



Con preferencia se reivindican los compuestos de

fórmula (I) en la que los diversos símbolos tienen el significado siguiente:

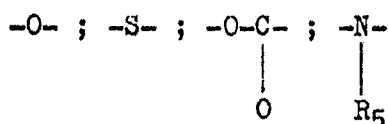
n : un número entero igual a 1;

R : un grupo vinilo o alilo;

5 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> : un grupo metilo o fenilo;

R' : un grupo metileno o etileno;

X : uno de los grupos siguientes:



R<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical metilo o etilo.

15 G : un radical alquileo recto o ramificado que tiene como máximo 6 átomos de carbono; un radical fenileno, p-, m-tolileno o xilileno; un radical naftileno, un radical benceno triilo, un radical divalente constituido por dos núcleos bencénicos unidos entre sí por el enlace de valencia o por uno de los grupos siguientes : grupo alquileo o alquilideno que tiene de 1 a 4 átomos de carbono ; -O-, -COO-, -SO<sub>2</sub>-,  
20 -CO-, -CO-NH-.

A título ilustrativo se citarán los compuestos de fórmula (I) siguientes :

25 -nitro-1(vinildimetilsililmetoxi)-4-benceno;  
-nitro-1(vinildimetilsilil-2-etoxi) benceno;  
-nitro-1(vinildimetilsilil-3 propoxi) benceno;  
-metoxicarbonil-1(vinildimetilsililmetoxi)-4 benceno;  
-etoxicarbonil-1(vinildimetilsililmetoxi)-4 benceno;  
-carboxi-1(vinildimetilsililmetoxi)-4 benceno;  
-amino-1(vinildimetilsililmetoxi)-4 benceno;  
30 -amino-1(vinildimetilsililmetoxicarbonil)-4 benceno;

- etoxicarbonil-1(alildimetilsililmetoxi)-4 benceno;
- nitro-1(metildivinilsililmetoxi)-4 benceno;
- metoxicarbonil-1(metildivinilsilil-2 etoxi)-4 benceno;
- nitro-1(vinildifenilsililmetoxi-4) benceno;
- 5 -nitro-1[vinil bis (dicloro-3,4 fenil) sililmetoxi] benceno;
- nitro-1(alildimetilsililmetoxi)-4 benceno;
- nitro-1[buten-1 ilo]dimetilsililmetoxi]-4 benceno;
- nitro-1[(dimetilvinilsiloxi) dimetilsililmetoxi]-4 benceno;
- 10 -nitro-1[(tricloro-1,2,2 vinilo) dimetilsililmetoxi]-4 benceno;
- nitro-1(metilfenilvinilsililmetoxi)-4 benceno;
- nitro-1(metil  $\gamma$  -cianopropilvinilsililmetoxi)-4 benceno;
- dinitro-1,2(vinildimetilsililmetoxi)-4 benceno;
- 15 -ester etílico del ácido (vinildimetilsililmetoxi)-4 butanóico;
- ester etílico del ácido (vinildimetilsililmetoxi)-2 acético;
- etoxicarbonil-3(vinildimetilsililmetoxi)-4 piridina;
- etoxicarbonil-1(vinildimetilsililmetiltio)-4 benceno;
- 20 -nitro-1(vinildimetilsililmetiltio)-4 benceno;
- nitro-1(alildimetilsililmetiltio)-4 benceno;
- nitro-1(vinildimetilsililmetoxicarbonil)-4 benceno;
- etoxicarbonil-1(vinildimetilsililetoxicarbonil)-4 benceno;
- etoxicarbonil-1(alildimetilsililmetoxicarbonil)-4 benceno;
- 25 -etoxicarbonil-1(vinildimetilsililmetoxicarbonil)-4 benceno;
- etoxicarbonil-1(vinildimetilsililmetiltiocarbonil)-4 benceno;
- no;
- etoxicarbonil-1(vinildimetilsililmetiltio, tiocarbonilo)-4 benceno;
- 30 -ester etílico del ácido (vinildimetilsililmetil)-2 tiogli-

cólico;

-N-p-nitrofenil N-vinildimetilsililmetil metilamina;

-N-p-etoxicarbonilfenil N-vinildimetilsililmetil metilamina;

-clorocarbonil-1 vinildimetilsililmetoxi-4 benceno;

5 -amino-1 vinildimetilsililmetoxicarbonil-4 benceno;

-carboxi-1 vinildimetilsililmetoxicarbonil-4 benceno;

-ciano-1 vinildimetilsililmetoxicarbonil-4 benceno;

-etoxi-1 vinildimetilsililmetoxicarbonil-4 benceno;

-isocianato-1 vinildimetilsililmetoxi-4 benceno;

10 -aminometil-1 vinildimetilsililmetoxi-4 benceno;

-bis metoxicarbonil-1,2 vinildimetilsililmetoxi-4 benceno;

-bis-metoxicarbonil-1,2 vinildimetilsililmetoxi-carbonil-4  
benceno;

-vinildimetilsililmetoxi-4 etoxi-4' difenilmetano;

15 -vinildimetilsililmetoxi-4 nitro-4' difenilmetano;

-vinildimetilsililmetoxi-4 metoxicarbonil-4' difenilmetano;

-vinildimetilsililmetoxi-4 metoxicarbonil-4' difenilsulfona;

-vinildimetilsililmetoxi-4 metoxicarbonil-4' difenileter;

20 -vinildimetilsililmetoxicarbonil-4 metoxicarbonil-4' dife-  
nilmetano;

-N-metil vinildimetilsililmetoxi-4 ftalimida;

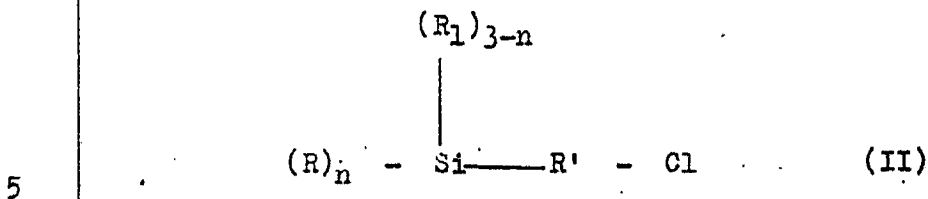
-metoxicarbonil-1 divinilmetilsililmetoxi-4 benceno;

-clorocarbonil-1 divinilmetilsililmetoxi-4 benceno;

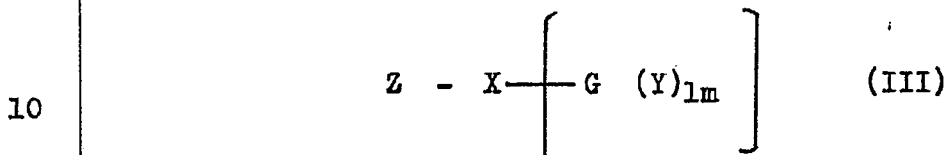
-ácido [divinilmetilsililmetoxi]-4 benzóico;

25 Los compuestos organosilísicos (I) pueden obtenerse según un procedimiento que consiste en hacer reaccionar:  
a) un compuesto organosilícico (II) que contiene un grupo cloroalquilo y que tiene por fórmula:

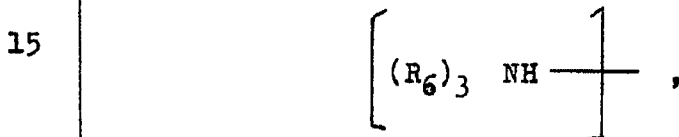
30



b) un compuesto de fórmula (III)



en la que Z representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio de fórmula:

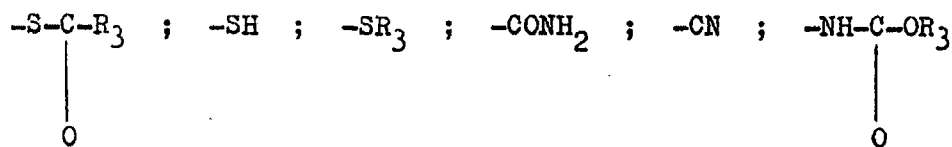


20  $R_6$  representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. El símbolo Y, representa un grupo funcional tal como los anteriormente definidos para Y, pero Y, es un grupo funcional inerte en el cuadro de la reacción.

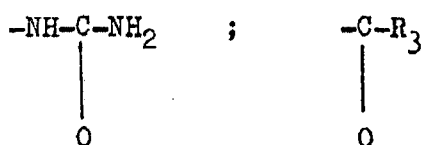
25 Cuando X representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un grupo carboxílico o tiocarboxílico, Z es preferentemente un átomo de sodio, o de potasio o de litio, o también un grupo amonio  $\left[ (R_6)_3 \text{ NH} \right]^+$  Por comodidad las sales alcalinas y las sales de aminas terciarias de los ácidos o de los fenoles se han representado por una fórmula que emplea uniones covalentes. Ni que decir tiene que estos compuestos pueden ser empleados bajo forma iónica.

30 Cuando X representa un grupo  $\text{-N-}$ , Z es preferen-  
 $\text{R}_5$





5



10

A partir de los compuestos (Ia) definidos anteriormente se puede obtener según los métodos clásicos de la química orgánica otros compuestos (I) llamados (Ib) que contienen grupos funcionales Y diferentes de los grupos  $Y_1$  y que son por naturaleza susceptibles de reaccionar con uno de los siguientes : cloroalquilo, Z-X- o también un grupo  $Y_1$ . Estos compuestos (Ib) contienen por ejemplo grupos Y tales como : -COCl; -NCO; -CHO. Se puede por ejemplo transformar los derivados nitrados en sus derivados aminados o isocianato correspondientes. Se puede igualmente acceder a los ácidos y cloruros de ácidos correspondientes.

15

20

Los compuestos organosilícicos (II) se pueden obtener según los métodos generales de obtención de derivados organosilícicos con grupos cloroalquilos. Se preparan habitualmente con este efecto cloroalquiloclorosilanos que se transforman por síntesis magnesiana en los compuestos organosilícicos etilénicos correspondientes. Estos métodos están por ejemplo descritos en el tratado de Eaborn: Organosilicons compounds p. 379-381 (1.960).

25

30

A título puramente ilustrativo podemos citar entre los compuestos organosilícicos (II) los compuestos siguientes:

5 - el vinildimetilclorometilsilano; -el alildimetilclorometilsilano; - el metildivinilclorometilsilano; -el vinildifenilclorometilsilano; -el vinildimetilcloroetilsilano; -el vinildimetil n-cloropropilsilano; -el buten-1 ilo dimetilclorometilsilano; el tricloro-1,2,2 vinilo dimetilclorometilsilano; -el vinilmetilfenilclorometilsilano; -el  $\gamma$ -cianopropilo vinilmetilclorometilsilano, y el tetrametil-1,1,3,3 vinil-3 clorometil-1 disiloxano.

Los compuestos de fórmula III pueden ser compuestos aminados tales como: p-etoxicarbonilfenil metilamina; p-nitrofenilmetilamina, N-metil amino-4 nitro-4' difenilometano; o también sales alcalinas, o sales de aminas terciarias de ácidos carboxílicos o tiocarboxílicos tales como: el ácido p-metoxibenzóico; el monoester etílico del ácido tereftálico; el monoester metílico del ácido dicarboxi-4,4' difenilmetano; el ácido p- ó monitrobenzóico; el ácido dinitro-3,4 benzóico; el ácido p-nitrotiobenzóico.

Estos compuestos III pueden igualmente ser alcoholatos o tiolatos alcalinos tales como las sales de los compuestos siguientes: p-hidroxibenzoato de metilo; p-hidroxinitrobenzenceno; hidroxí-4 nitro-4' difenilmetano; hidroxí-4 etoxi-4' difenileter; mercapto-4 benzoato de etilo; mercapto-4 nitrobenzenceno; mercapto-4 etoxibenzenceno; el ester etílico del ácido tioglicólico; el ester metílico del ácido hidroxí-4 butanóico.

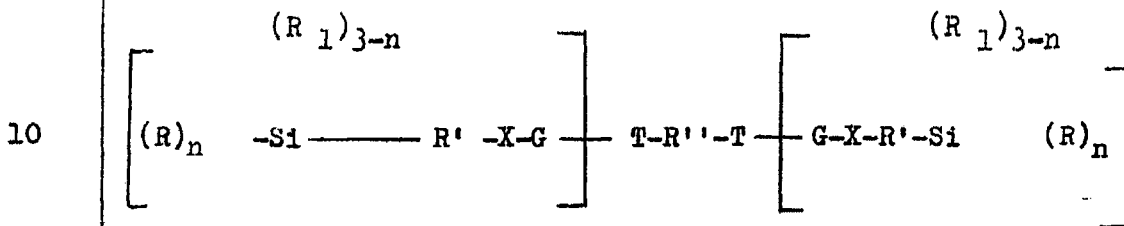
Las reacciones de condensación del compuesto organosilícico (II) y del compuesto (III) se efectúan según los

procedimientos generales descritos en la literatura y que se relacionan con las reacciones de sustitución nucleofila que emplean un compuesto organosilícico con grupo cloroalquilo [Eaborn : organosilicon compounds p. 393;411; 412; 413 (1.960) y patentes americanas 2.783.262; 2.783.263; 2.833.802 ] .

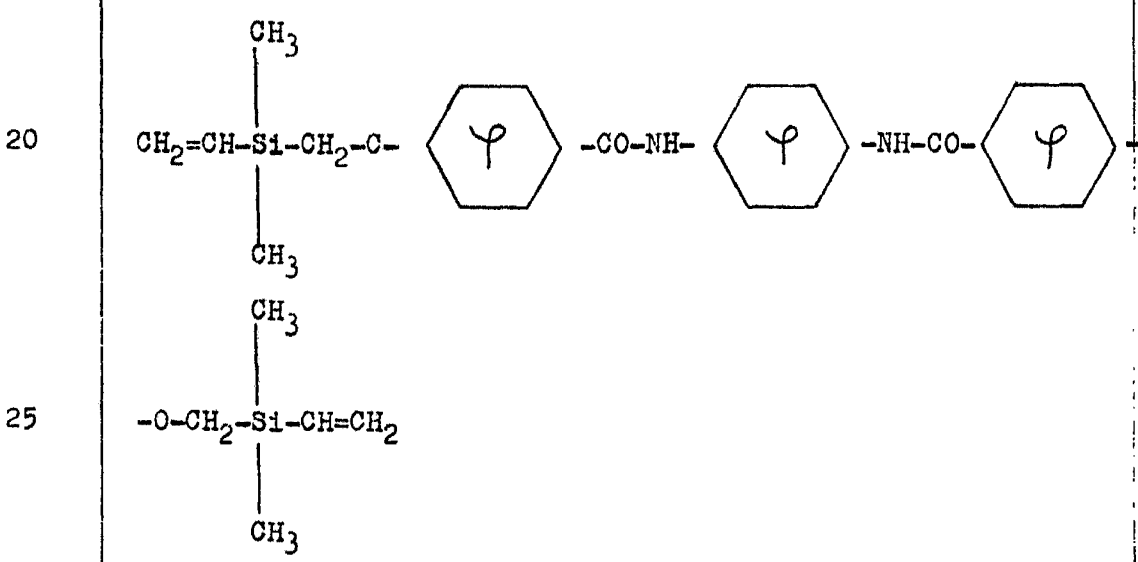
La reacción de condensación se efectúa por regla general a una temperatura comprendida entre 0 y 150 ° y preferentemente entre 20 y 100° al introducir progresivamente uno de los reactivos en el medio de reacción que contiene el otro reactivo. Se opera en general en medio disolvente constituido por los alcoholes tales como el metanol o el etanol los disolventes polares apróticos, tal como la N-metilpirrolidona, la dimetilformamida, la dimetilacetamida, la hexametilfosfotriamida..... o también los éteres orgánicos, tales como el éter metílico del diglicol. Una vez acabada la reacción, los compuestos (I) se separan del medio de reacción por cualquier medio conocido como, por ejemplo, por destilación o cristalización fraccionada.

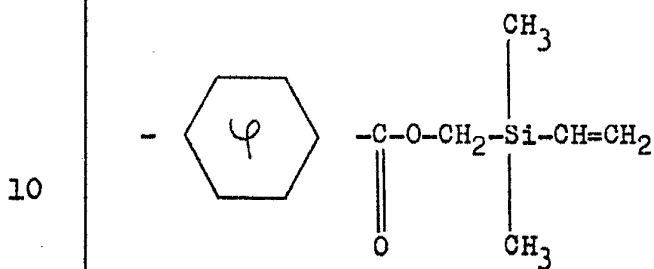
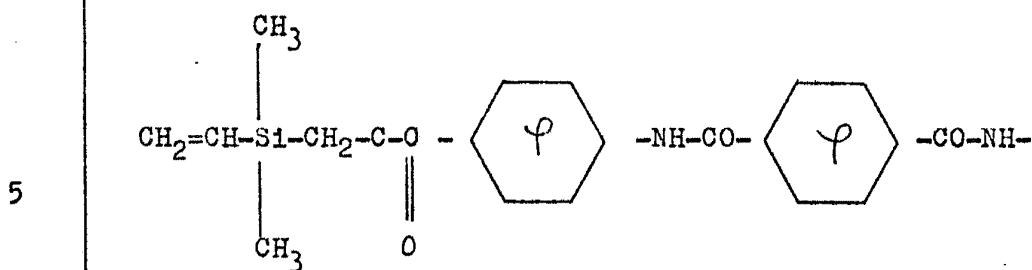
Los compuestos según la invención son intermedios de síntesis muy interesantes en química organosilícica gracias a la presencia simultánea en su molécula de un grupo etilénico y de al menos otro grupo funcional. Se puede adicionar así a título de ejemplo sobre el doble enlace etilénico, un hidrogenosilano portador de un grupo funcional. Se llega a moléculas que contienen simultáneamente dos átomos de silicio y dos grupos funcionales tales como grupos carboxílicos, aminas, hidroxilos, mercapto..., estas moléculas abren la vía a polímeros variados tales como los poliésteres, las poliamidas, los poliuretanos, las poliamidas....

Se puede igualmente preparar disilanos insaturados por reacción entre dos moles de compuestos según la invención con un agente acoplador difuncional. Se designa por  $T_1-R''-T_1$  la fórmula del agente acoplador,  $T_1$  representa un grupo funcional y  $R''$  un grupo divalente inerte, los disilanos insaturados tienen por fórmula:



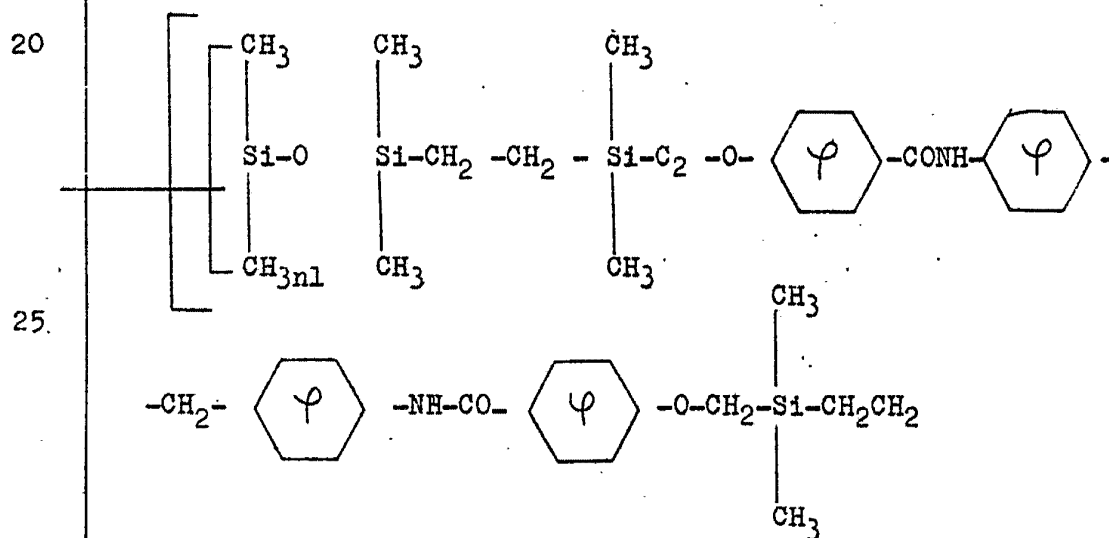
en la que T representa el grupo funcional que resulta de la reacción entre los grupos Y y  $T_1$ . Los pares Y,  $T_1$  pueden ser muy variados. A título indicativo se citarán los pares siguientes : -NCO y -OH; -NCO y -NH<sub>2</sub>; -COCl y -NH<sub>2</sub>; -COCl y -OH. Se pueden obtener así, por ejemplo, disilanos de fórmula:

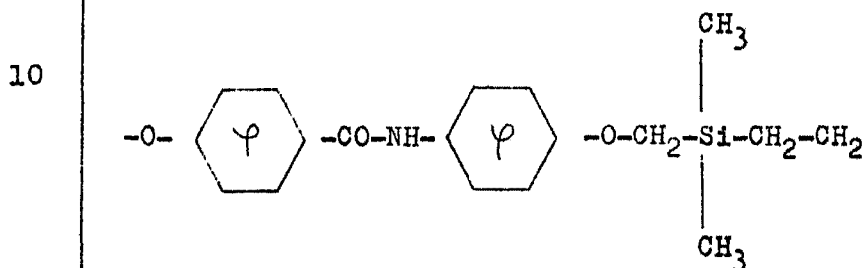
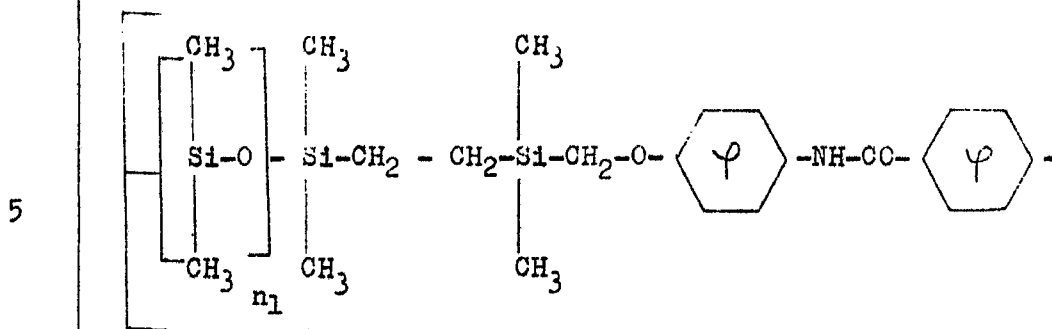




15

Los disilanos insaturados así accesibles son productos intermediarios muy interesantes en química organosilícica. Por adición de un  $\alpha$ , dihidrogenopolidimetilsiloxa no dan bloques copolimeros tales como los que tienen por motivos recurrentes los motivos siguientes:





15

Estos copolímeros con bloques son elastómeros silicónas termoplásticas, fusibles, . Pueden reemplazar ventajosamente en muchas aplicaciones, los elastómeros silicónas habituales a causa de su mayor facilidad de puesta en práctica, será luego por el hecho de su carácter termoplástico.

20

Los ejemplos que siguen ilustran la invención.

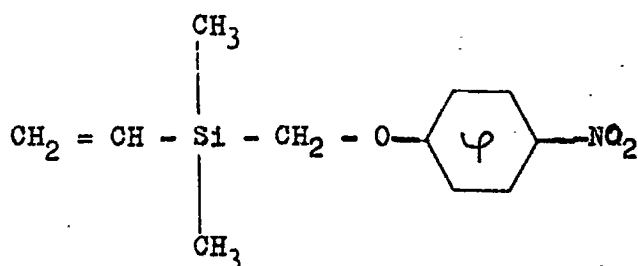
#### EJEMPLO 1

25

Se disuelven 64,4 g. de p-nitrofenato de sodio en 203 g. de N-metilpirrolidona y se introduce en un matraz. Después de calentar a 90° se vierten en 13 minutos 53,8 g. de dimetilvinilclorometilsilano y se añaden 10 cm<sup>3</sup> de N-metilpirrolidona. Se mantiene la mezcla de reacción a unos 100° durante 20 horas, se filtra el cloruro de sodio y se destila

30

la N-metilpirrolidona bajo presión reducida. La masa de reacción residual se disuelve en el eter y se lava la solución etérea con una solución acuosa de carbonato de sosa. Después de la destilación del eter se obtienen 91 g. de un producto amarillo que cristaliza a 34°. El análisis centesimal y el análisis infrarrojo muestran que se trata del p-(dimetilvinilsililmetoxi) nitrobencono.



15

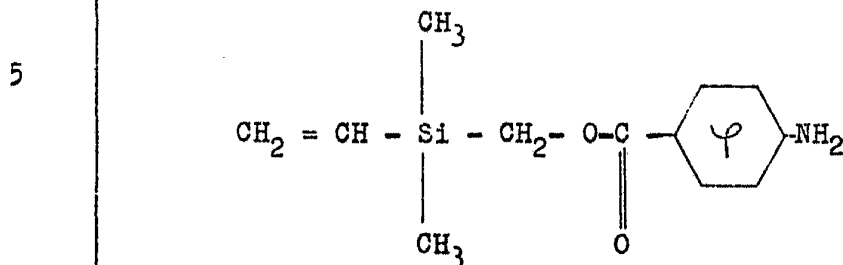
EJEMPLO 2

Se introducen en un matraz 102,8 g. de ácido p-aminobenzóico y 500 cm<sub>3</sub> de N-metilpirrolidona y se introducen, a 25° después de la disolución, 60,7 g. de trietilamina. En la mezcla llevada a 130° se vierten entonces en 3 horas 67,4 g. de vinildimetilclorometilsilano. Se mantiene 21 horas a 130° y se filtran después del enfriamiento 64,8 g. de clorhidrato de trietilamina.

25 Se separa la N-metilpirrolidona por destilación y se toma el residuo de la destilación con 200 cm<sup>3</sup> de eter y se lava con una solución acuosa de carbonato de sodio. Se separa el eter por destilación y se obtiene después de la rectificación una fracción Eb 0,33: 153-154° de 78,8 g. que corresponden al p- (dimetilvinilsililmetoxycarbonil) amino-

30

benceno. El espectro IR, la dosificación de los grupos am-  
nos y el microanálisis están de acuerdo con la fórmula:



10 El p(dimetilvinilsililmetoxicarbonil)aminobenceno  
cristaliza a 30°.

EJEMPLO 3

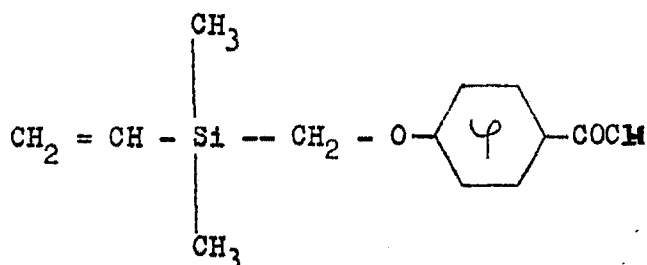
15 En un matraz se introducen 760 g. de p-hidroxiben-  
zoato de metilo, 850 ml. de N-metilpirrolidona y se vierte  
entre 82 y 100° en 2 horas 20 minutos una solución metilica  
del metilato de sodio preparada a partir de 960 g. de meta-  
nol y de 115 g. de sodio. Se elimina luego por destilación  
20 el metanol y se vierte entre 108 y 128°, en 1 hora 5 minu-  
tos 672 g. de vinildimetilclorometilsilano.

Después de la destilación de la N-metilpirrolido-  
na, se toma el residuo de destilación con 2l de ciclohexano  
se lava con agua y se rectifica el p(dimetilvinilsililmeto-  
xi)benzoato de metilo. Se obtiene así 1.36 g. de una fra-  
cción Eb 0,1 : 110-113° cuyo punto de fusión es 25,5°.

25 Por tratamiento de p(dimetilvinilsililmetoxi)ben-  
zoato de metilo con ayuda de una solución de sosa que contie  
ne 100 g. de sosa, 250 g. de agua y 1000 ml. de metanol, se  
30 prepara la sal de sodio del ácido p(dimetilvinilsililmetoxi)

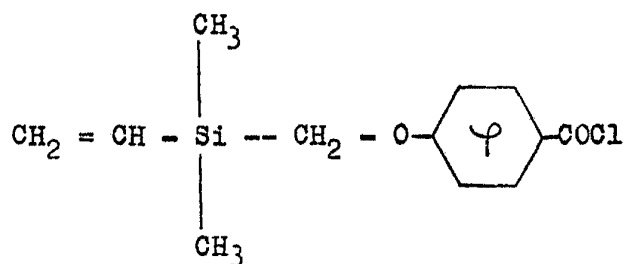
benzónico.

Después de la acidificación de una solución que contiene la sal de sodio del ácido p(dimetilvinilsililmetoxi)benzónico, se separa después de la filtración un producto blanco que se funde a 118° y corresponde al ácido p(dimetilvinilsililmetoxi)benzónico:



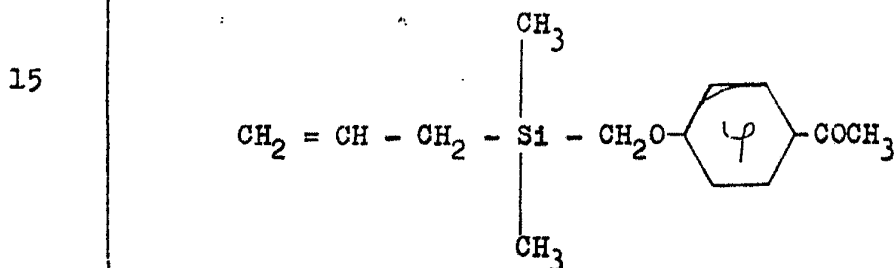
EJEMPLO 4

Se introducen en un matraz 354 g. de ácido p(dimetilvinilsililmetoxi)benzónico preparado según el modo operativo descrito en el ejemplo 3 y se vierte en 40 mm. entre 28 y 29° 357 g. de cloruro de tionilo. La masa de reacción se calienta luego y se mantiene 1 hora a 102°. Por rectificación se obtiene una fracción Eb<sub>0,1</sub> 126-127° de 344 g. que corresponde al cloruro del ácido p(dimetilvinilsililmetoxi)benzónico:



EJEMPLO 5

5 Se introduce progresivamente 26,5 g. de sodio en un matraz que contiene 224 g. de metanol y se vierte en 50 minutos esta solución en otro matraz que contiene 175 g. de p-hidroxibenzoato de metilo y 200 ml. de N-metilpirrolidona. Durante el vertido se destila el metanol. Una vez terminado el vertido se introduce en 7 minutos, la masa de reacción se mantiene a 100°, 171 g. de alildimetilclorometilsilano. Después de la rectificación se obtiene una fracción 10 215 g. que corresponde al p(dimetilalilsililmetoxi)benzoato de metilo:



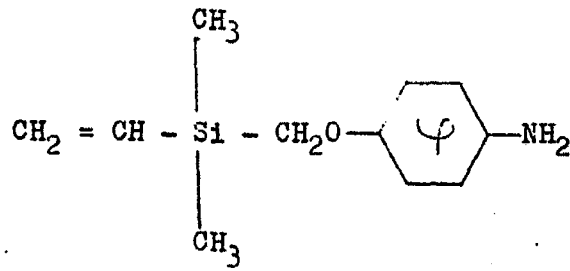
20 Según un procedimiento análogo al descrito en el ejemplo 3 se prepara la sal de sodio del ácido p(alildimetilsililmetoxi)benzónico así como el ácido p(alildimetilsililmetoxi)benzónico (F = 93°C).

25 EJEMPLO 6

Se introduce en un matraz 25,2 g. de tioglicolato de etilo, 100 ml. de metanol y se vierte en 15 minutos a 20° 41,7 ml. de metilato de sosa (solución 4,8 M en el metanol). Se adicionan luego en 5 minutos 26,94 g. de dimetilvi 30



5



10

EJEMPLO 8

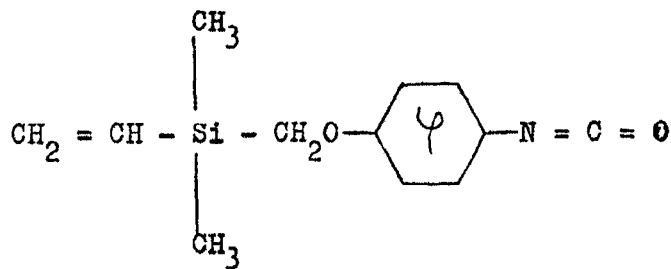
15

Se introduce en un matraz 34,7 g. de xileno, 0,4 g. de tetrametilurea y 16,15 g. de fosgeno se calienta a reflujo y se vierte en 30 minutos una solución constituida por 30,6 g. de p(dimetilvinilsililmetoxi)aminobenceno preparado según el modo operatorio descrito en el ejemplo 2, y 34,7 g. de xileno. La masa de reacción se mantiene a la temperatura de reflujo durante todo el vertido. Después se continúa calentando a reflujo durante 30 minutos.

20

Por rectificación bajo presión reducida se obtiene 28 g de un aceite incoloro  $E_{b_{0,2}} = 110^0$  que corresponde al isocianato-1 (dimetilvinilsililmetoxi)-4 benceno:

25



30

EJEMPLO 9

En un matraz de 500 cm<sup>3</sup> equipado de un sistema de agitación mecánica de una ampolla de vertido, de un refrigerante ascendente, de un termómetro y de un dispositivo de calentamiento se cargan:

91,5 g. (0,6 moles) de p-hidroxibenzoato de metilo, y 100 cm<sup>3</sup> de metanol.

Se lleva el contenido del matraz a reflujo y se añade en 40 minutos una solución de 24 g. de NaOH en 200 cm<sup>3</sup> de metanol. Se elimina luego el metanol por destilación y se añaden 200 cm<sup>3</sup> de N-metilpirrolidona. Se lleva el contenido del matraz a 113-127°C y se añaden 88 g. de metildivinilclorometilsilano. Se mantienen 1 hora 30 minutos en estas condiciones.

La N-metilpirrolidona se elimina luego por destilación. El residuo se toma con 250 cm<sup>3</sup> de ciclohexano y esta solución se lava luego con agua y se destila. Se separan de esta forma 146 g. de un producto que tiene las características siguientes: Eb-0,5 mm de Hg-125-130°C; F-18°C;  $n_{20}^D$  - 1,532;  $d_{20/4}$  - 1,0525; y cuyo análisis centesimal es el siguiente:

C % = 60,07; H % = 6,94; Si % = 10,7; y vinilo % = 20,6.

El espectro infrarrojo corresponde al del p-(divinilmetilsililmetoxi)benzoato de metilo.

EJEMPLO 10

Por tratamiento de 105 g. de p-(divinilmetilsililmetoxi)benzoato de metilo por una solución de 20 g. de NaOH

5 en 50 cm<sup>3</sup> de agua y 200 cm<sup>3</sup> de metanol se prepara la sal de sodio del ácido p(divinilmethylsililmetoxi)benzónico. Después de la acidificación se separa por filtración un producto blanco (98g.) de punto de fusión 104°C cuya composición centesimal es la siguiente: C % = 62,05; H % = 6,37; Si % = 10,56; y vinilo: % = 21,24; identificado como es el ácido p(divinilmethylsililmetoxi)benzoico.

10 En el aparato descrito en el Ejemplo 9 se cargan 74,5 g. del ácido obtenido anteriormente y se añaden en 15 minutos, 71,5 g. de cloruro de tionilo (0,6 moles) entre 25 y 28°C. La masa de reacción se mantiene luego a reflujo durante 1 hora. Por destilación se obtienen 74 g. de una fracción que pasa entre 117 y 120°C bajo 0,06 mm, de Hg. Este producto ha sido identificado como el cloruro del ácido p(divinilmethylsililmetoxi)benzónico. Su punto de fusión es de 22°C.

N O T A

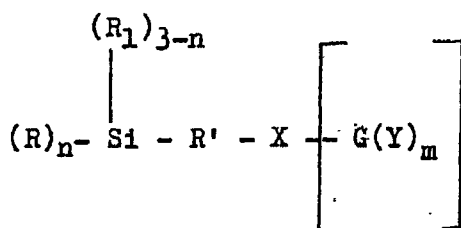
20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patente, presentadas en Inglaterra, con fecha de 31 de Octubre de 1,974 y de 25 de Marzo de 1.975, bajo el nº 47112/74 y 12425/75, acciéndose por lo tanto 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 Paten-

25

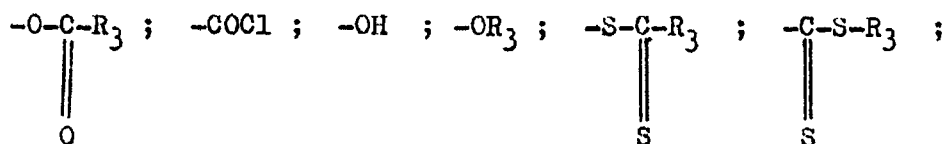
30

te de Invención por 20 años en España, sobre:PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPUESTOS ORGANOSILICICOS; caracterizándose por lo siguiente:

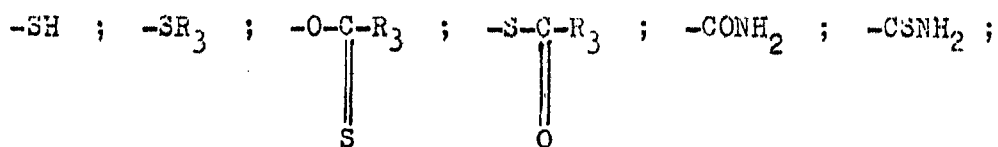
1.- Procedimiento de preparación de compuestos organosilícicos, de fórmula:



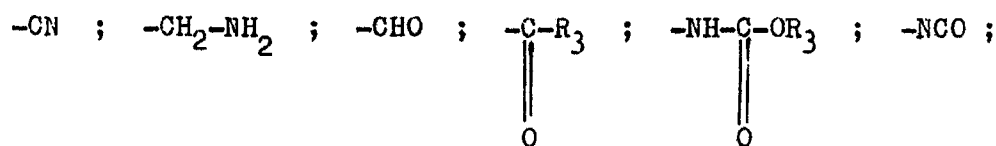
en la que n representa un número entero cuyo valor puede ser 1, 2 ó 3; R representa grupos monovalentes orgánicos idénticos o diferentes y que contienen un doble enlace carbono-carbono y que contiene como máximo 10 átomos de carbono; R<sub>1</sub> representa radicales idénticos o diferentes, alquilos lineales o ramificados eventualmente sustituidos por uno o varios átomos de halógeno o por uno o varios grupos nitrilo; radicales arilo eventualmente sustituidos por uno o varios átomos de halógeno; R' representa un radical divalente alquileno o alquilideno lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; X representa un radical divalente sustituido por, o que contiene, un heteroátomo O, S, ó N, dicho radical X estando unido al radical R' por medio de dicho heteroátomo; G representa un radical orgánico de valencia (m+1) que tiene de 1 a 30 átomos de carbono; m, representa un número entero entre 1, 2 y 3; Y representa grupos funcionales idénticos o diferentes elegidos del grupo compuesto por: -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -COOH, -COOM (M representa un átomo de sodio, o de potasio o de litio); -COOR<sub>3</sub>;



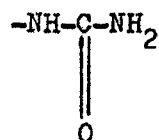
5



10



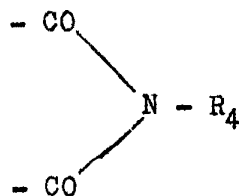
15



20

representado el radical  $R_3$  un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; además dos grupos y pudiendo constituir juntos un grupo imida;

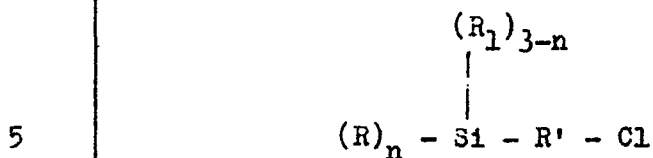
25



30

en laque  $R_4$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, caracterizado porque se hace reaccionar, por contacto, a) un compuesto organosilícico que contiene un grupo

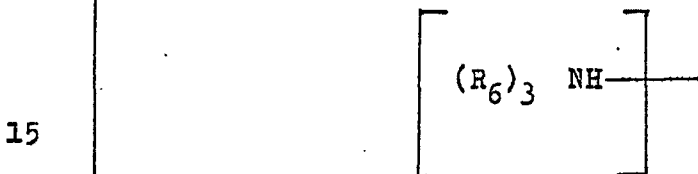
cloroalquilo y que tiene la fórmula:



b) un compuesto de fórmula:

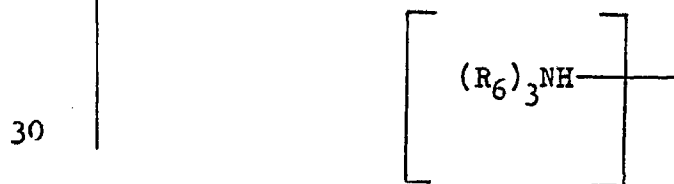


en la que Z representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, o un grupo amonio de fórmula:

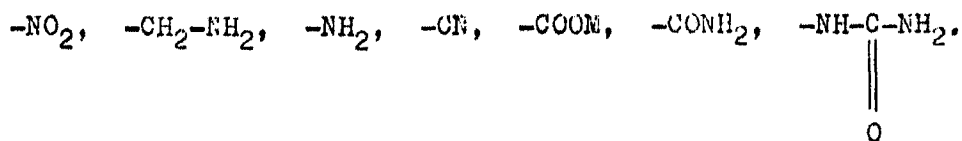


20 en la que R<sub>6</sub> representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; el grupo Y es según se indica anteriormente de manera que estos grupos Y no reaccionen entre sí y sean inertes en las condiciones de la reacción frente a frente del grupo Z-X- y del grupo clorometilado que porta el átomo de silicio.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque X representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo carboxílico o tiocarboxílico; Z representa un átomo de sodio, de potasio o de litio, un grupo amonio cuaternario, de fórmula:

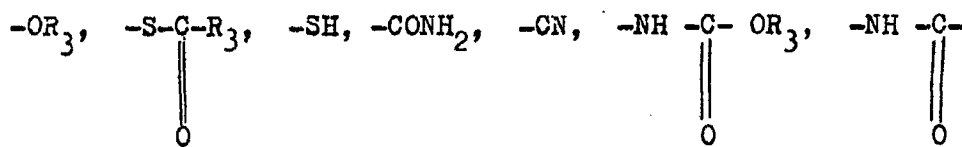
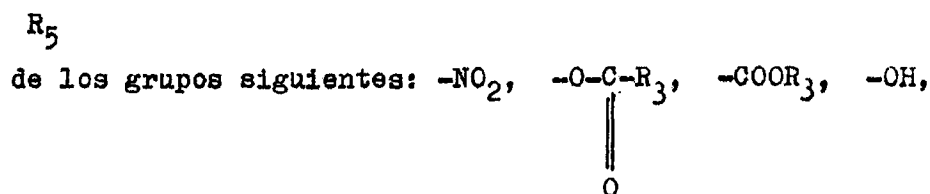


Y representa uno de los grupos siguientes:



10

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los símbolos R, R<sub>1</sub>, R', n, G, m tienen el significado anteriormente indicado, y X representa el grupo -N- ; Z representa un átomo de hidrógeno, Y representa uno



25

en las que R<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; R<sub>3</sub> es un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

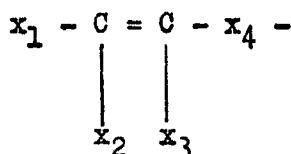
30

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto  $\text{H}-\underset{\text{R}_5}{\text{N}}-\text{G}(\text{Y})_m$  se introduce en el

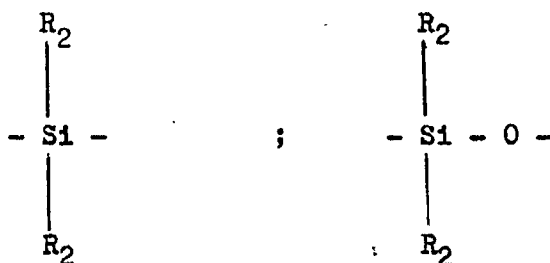
medio de reacción en forma de clorhidrato.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4 en el que la puesta en contacto de los reactivos se efectúa entre 0 y 150°C, uno de los reactivos se introduce progresivamente en el medio reaccional.

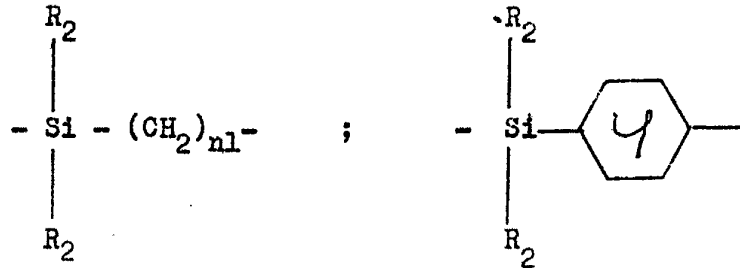
6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R representa un grupo alqueno lineal o ramificado eventualmente sustituido por uno o varios átomos de halógeno, un grupo cicloalqueno eventualmente sustituido por uno o varios átomos de halógeno, un grupo de fórmula:



en los que  $X_1, X_2, X_3$ , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenil;  $X_4$  representa uno de los grupos organosilícicos siguientes:



5

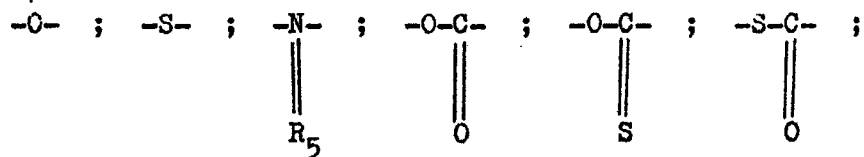


10

15

$R_2$  representa un grupo metilo o fenilo y  $n_1$  es un número entero igual a 1, 2 ó 3;  $R_1$  representa grupos, idénticos o diferentes; alquilo lineales o ramificados que tienen como máximo 6 átomos de carbono y eventualmente sustituidos por 1 a 4 átomos de cloro y/o de fluor o por un grupo nitrilo; grupos fenilos, p-, m-, o-tolilos o xililos, siendo estos radicales aromáticos eventualmente sustituidos por 1 a 4 átomos de cloro y/o de fluor;  $R'$  representa un radical divalente tal como el definido en la reivindicación 1; X representa uno de los grupos siguientes, unidos por el heteroátomo al radical  $R'$ :

20



25



30

$R_5$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo li-

5 neal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono; G, representa uno de los radicales siguientes: a) un radical puramente hidrocarbonado, alifático, lineal o ramificado, cicloalifático, saturado o insaturado, aromático, monocíclico o policíclico eventualmente sustituido por radicales metilo o por átomos de cloro; los radicales aromáticos están unidos entre sí por un enlace de valencia o forman entre sí un sistema ortocondensado u orto y pericondensado; b) un radical heterocíclico saturado, insaturado o aromático, mono- o policíclico que contiene al menos uno de los heteroátomos -O-, N y S, estos radicales heterocíclicos pueden eventualmente estar sustituidos por radicales metilo; c) una cadena de varios radicales tales como los definidos anteriormente en los párrafos a y b y unidos entre sí por el enlace de valencia o por un grupo inerte -O-, -S-, -COO-, -CONH-, -SO<sub>2</sub>-, -N=N-, -N=N-, -CO-, o también por un grupo alquileo o alqui-

0

15 lideno que tiene de uno a cuatro átomos de carbono; e) Y y m son según se indica en la reivindicación 1.

20 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque R representa un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene como máximo 6 átomos de carbono y eventualmente sustituido por uno hasta tres átomos de cloro o de fluor; R<sub>1</sub> representa grupos idénticos o diferentes, grupos alquiles lineales o ramificados que tienen como máximo 6 átomos de carbono y eventualmente sustituidos por uno hasta cuatro átomos de cloro y/o de fluor o por un grupo nitrilo; grupos fenilos p-, m- o o-tolilos o xililos, estos radicales aromáticos eventualmente sustituidos

5

10

15

20

25

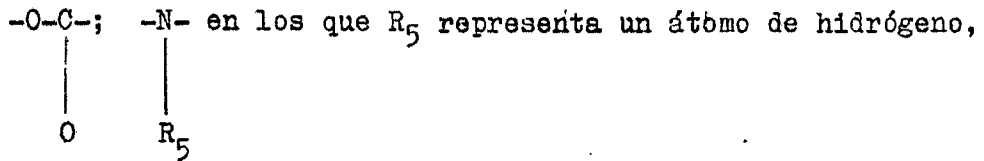
30

por uno a cuatro átomos de cloro y/o de fluor; R' , X , Y  
y m siendo según se indica en las reivindicaciones 1 y 2;  
G representa uno de los radicales siguientes: a<sub>1</sub>) un radi-  
5 cal G<sub>1</sub>, alquileno, alquilideno, alquenilo, alquenilideno,  
recto o ramificado que tiene como máximo 12 átomos de car-  
bono; cicloalquileno cicloalquenileno que tiene de 5 a 8 á-  
tomos de carbono nucleares; b<sub>1</sub>) un radical, fenileno, tolu-  
leno o xilileno; c<sub>1</sub>) un radical heterocíclico, monocíclico,  
10 saturado insaturado o aromático y que contiene como hetero-  
átomo, uno o varios átomos de oxígeno de nitrógeno o de a-  
zufre, y que contiene de 4 a 5 átomos de carbono en el ci-  
clo; los radicales heterocíclicos pueden estar sustituidos  
por uno o dos grupos metilos; d<sub>1</sub>) un radical divalente cons-  
tituido por una cadena de 2 grupos tales como los definidos  
15 en el párrafo a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub> y unidos entre sí por el enlace de  
valencia o por un heteroátomo; -O-, -NH-, -COO-, -COHN-  
-SO<sub>2</sub>-, -N=N-, -N=N, -CO- o también por un grupo alquile-



20 no o alquilideno que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; e<sub>1</sub>)  
un radical aromático constituido por una cadena de dos a  
tres ciclos aromáticos carbocíclicos o heterocíclicos y que  
forman entre sí un sistema ortocondensado, este radical pue-  
25 de estar sustituido por grupos metilos.

8.- Procedimiento según una de las reivindicacio-  
nes 6 a 8 caracterizado porque R representa un grupo vinilo  
o alilo, R<sub>1</sub> representa un grupo metilo o fenilo; R' repre-  
senta un grupo metileno o etileno; X representa uno de los  
30 grupos siguientes: -O- ; -S- ;



5 un radical metilo o etilo; G representa un radical alquilenol  
lineal o ramificado que tiene como máximo 10 átomos de carbono,  
un radical fenileno, toluileno o xilileno, un radical  
naftilo, un radical benceno trilo, un radical divalente  
constituido por 2 núcleos bencénicos unidos por el enlace  
10 de valencia o por uno de los grupos siguientes: grupo alqui-  
leno o alquilideno que tiene de 1 a 4 átomos de carbono:  
-O-, -COO-; -SO<sub>2</sub>; -CO-; -CO-NH- y teniendo los otros  
símbolos Y y m el significado dado anteriormente en la rei-  
vindicación 7.

15 9.- Procedimiento de preparación de compuestos  
organosilícicos, tal y como queda sustancialmente descrito.

10.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPUESTOS  
ORGANOSILICICOS, tal y como queda sustancialmente descrito  
en la presente Memoria.

20 Esta Memoria consta de 37 hojas, escritas a máqui-  
na por una sola cara.

Madrid

17 FEB. 1976

RHONE-POULENC INDUSTRIES

  
SECRET  
Rhone-Poulenc