

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

(11) NUMERO	(10) A1
(21) 466836	
(22) FECHA DE PRESENTACION	

## PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
11 423/77	17 marzo 1977	INGLATERRA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7F	

(54) TITULO DE LA INVENCION
"Procedimiento para la sililación de compuestos que tienen al menos un átomo de hidrógeno activo"

(71) SOLICITANTE (S)
Th. Goldschmidt AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Goldschmidtstrasse 100, 4300 Essen, (Alemania)

(72) INVENTOR (ES)
Dr. Dieter Börner, Dr. Götz Koerner, Fritz Spieker y Dr. Maria Wiemann

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
Carlos Fernandez Gandelas

El invento concierne a un procedimiento para la sililación de compuestos que tienen al menos un átomo de hidrógeno activo, por reacción con compuestos que tienen la agrupación  $\equiv\text{Si-NH-Si}\equiv$ .

Del libro "nuevos métodos de la química orgánica preparativa" (Neue Methoden der präparativen organischen Chemie), tomo 5, -  
Verlag Chemie, 1967, página 208, es sabido que se puede llevar a cabo la sililación de por ejemplo L-leucina con hexametildisilazano en presencia de ácido sulfúrico concentrado a temperaturas de reflujo -  
(temperatura del baño de 130 a 140°C) por una duración de 30 minutos.

En la revista "Journal of Organic Chemistry", 25 (1960),  
página 598, se describe la sililación de pirrol con hexametildisilazano utilizando sulfato de amonio en calidad de catalizador a una temperatura de 110°C y con una duración de la reacción de 6 horas.

Los mismos datos y todavía otros ejemplos de catalizadores apropiados se encuentran en la DT-OS 25 07 882. Es objeto de la DT-OS 25 07 882 un procedimiento para la preparación de bis-(trimetilsilil)-urea por reacción de urea con hexametildisilazano, con la característica de que la reacción de urea con hexametildisilazano se lleva a cabo en presencia de cantidades catalíticamente activas de sales de amoníaco, compuesto amínicos básicos, que contienen el hidrógeno activo sólo en enlace con NH, mientras que las valencias de nitrógeno no satisfechas por hidrógeno están satisfechas por carbono, o hidróxidos de amonio cuaternario con ácidos, que en solución acuosa diluida a 25°C tienen una constante de disociación de ácido de -  
por lo menos  $10^{-4}$ .

Es común a todos los procedimientos del estado conocido -  
de la técnica el hecho de que transcurren a temperatura elevada y ne-  
cesitan considerables períodos de reacción. Esto dificulta la silila-  
ción cuidadosa y protectora de compuestos especialmente sensibles -  
5 desde el punto de vista térmico.

Puede suponerse que esta reactividad relativamente pequeña  
del hexametildisilazano es debida al impedimento estérico del enlace  
SiN. Esto concuerda con lo señalado por Noll "Chemie und Technologie  
der Silicone", 1968, página 303. Las afirmaciones allí hechas mues-  
10 tran que el hexametildisilazano es disociado sólo en un 10 % en el -  
caso de acción de agua hirviendo durante 4 horas.

La reacción del hexametildisilazano con compuestos que -  
tienen hidrógeno activo puede ser dificultada naturalmente también -  
de modo adicional por el hecho de que es impedida de reaccionar por  
15 configuración correspondiente de los participantes en la reacción. -  
Esto ocurre, por ejemplo, en el caso de butanol terciario.

La reacción de sililación mostrada en el ejemplo del hexa-  
metildisilazano transcurre análogamente, de modo general, con com- -  
puestos que tienen la agrupación  $\equiv\text{Si-NH-Si}\equiv$ . Tales agentes de silila-  
20 ción son además de hexametildisilazano, también compuestos tales co-  
mo tetrametildimetoxidisilazano, dimetiltetrametoxidisilazano, octa-  
metilciclotetrasilazano y octametiltrisilazano.

El presente invento tiene como misión descubrir cataliza-  
dores que sean capaces de activar la reacción de sililación con com-  
puestos que tienen la agrupación  $\equiv\text{Si-NH-Si}\equiv$ , de manera tal que la -  
25 reacción transcurre ya a temperaturas esencialmente más bajas y de -

este modo se haga posible, a causa de la utilización de condiciones más cuidadosas de sililación, también sililar productos naturales - sensibles, tales como por ejemplo penicilina, alcaloides y otros compuuestos. A causa de la disminución deseada de la temperatura de sililación entonces se puede tolerar todavía un tiempo de reacción correspondientemente largo.

Sorprendentemente se ha puesto de manifiesto que determinados catalizadores aceleran extraordinariamente la reacción de sililación.

Por lo tanto, el procedimiento de acuerdo con el invento está caracterizado porque la sililación se lleva a cabo en presencia de 0,01 a 5 % en peso (referido a compuestos organosilícicos) de catalizadores aniónicamente activos, que en solución como máximo al 1% disminuyen la tensión superficial del agua a un valor de  $\leq 50 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  o sus derivados no solubles en agua, y los catalizadores pertenecen a uno de los siguientes grupos:

a) Monoésteres o diésteres de ácido sulfúrico;

b) Sales de onio, derivadas de nitrógeno, de los monoésteres de ácido sulfúrico;

c) Acidos fluorcalcohilsulfónicos, ácidos alcohilsulfónicos, ácidos alcohilarilsulfónicos o sus sales de onio derivadas de nitrógeno;

d) Esteres alcohílicos o trialcohilsilíficos de los ácidos mencionados en c).

La catálisis se establece con éxito especial cuando los -

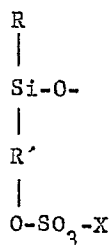
catalizadores, a causa de su estructura, son compatibles con el sistema a catalizar, por ser por ejemplo solubles en él o por hacerse solubles durante la reacción. Sin embargo, esto no es una condición indispensable.

5 Especialmente preferido un procedimiento con la característica de que se utilizan catalizadores que disminuyen la tensión superficial a un valor  $\leq 38 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  o sus derivados no solubles con agua.

10 En tal caso debe sorprender especialmente el hecho de que la reacción de sililación, que transcurre la mayor parte de las veces en un medio anhidro, sea catalizada por compuestos en los cuales el criterio de selección sea su disminución de la tensión superficial del agua, o de derivados, que se deriven de estos compuestos y sean insolubles en agua. No se puede reconocer sin más una relación entre  
15 la catálisis y la estructura de los compuestos.

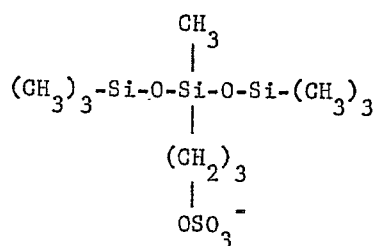
Por lo tanto son especialmente activos, del grupo de a) y b), los ésteres de ácido sulfúrico, cuyo componente alcohólico es un alcohol modificado con órganosilicio.

20 Como ejemplo especialmente preferido de ello se pueden mencionar compuestos organosilícicos, que tienen la unidad estructural

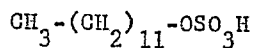
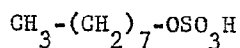


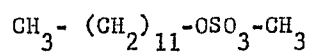
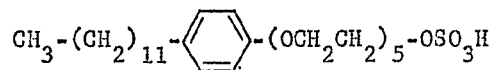
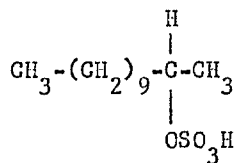
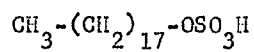
en la que R es un radical alcoholo o arilo, preferiblemente el radical metilo; R' es un radical alcoholeno con 3 ó 4 átomos de carbono; y X es un radical onio monovalente, que contiene un nitrógeno preferiblemente un ión amonio, un radical alcoholo o un radical trimetilsililo. El ión amonio puede eventualmente estar sustituido.

Es especialmente eficaz un catalizador, cuyo anión tiene la estructura

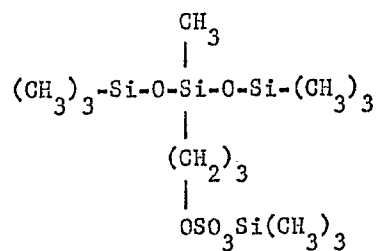
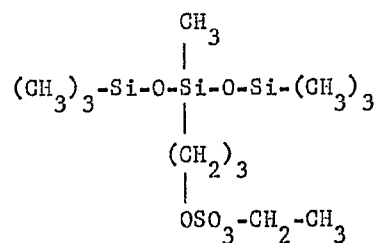
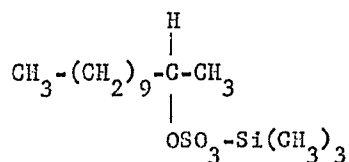


Ejemplos de monoésteres o diésteres apropiados de ácido sulfúrico son

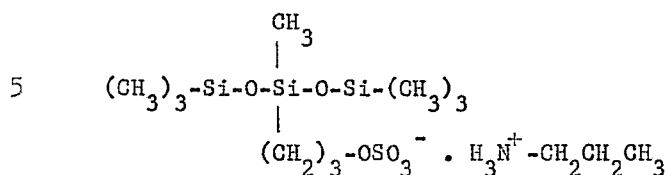
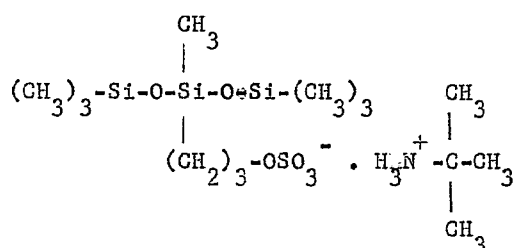
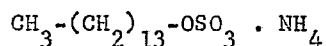




5



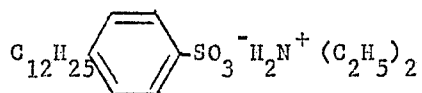
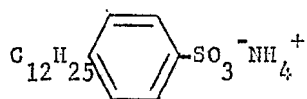
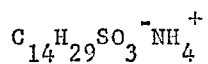
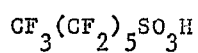
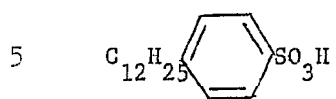
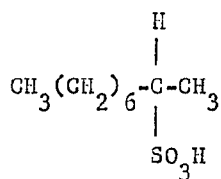
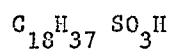
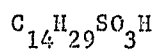
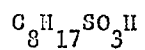
Sales apropiadas de los monoésteres de ácido sulfúrico son sales de onio derivadas de nitrógenos, tales como por ejemplo

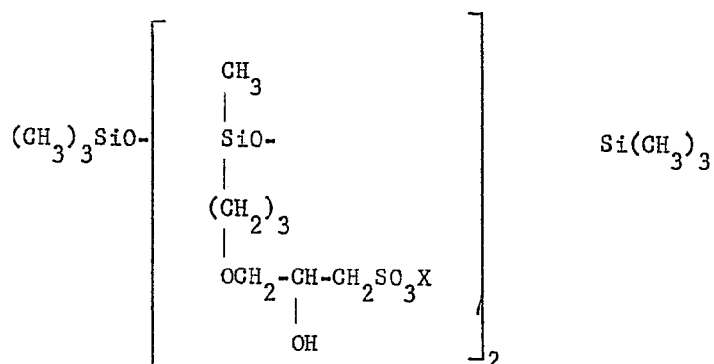


Los dos compuestos antes mencionados pueden ser preparados de modo correspondiente a las memorias de patente alemanas 1.157.789 y 1.179.937.

10 Como catalizadores del grupo c) son apropiados especialmente el ácido dodecylbencenosulfónico, ácidos alcohilsulfónicos con 8 a 20 átomos de carbono en el radical alcohilo, ácidos fluoroalcohilsulfónicos con 4 a 16 átomos de carbono y ácidos sulfónicos modificados con órganosilicio, así como las sales de onio, que contienen nitrógeno, de estos compuestos.

15 Ejemplos de tales compuestos son:

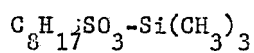
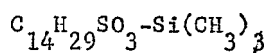
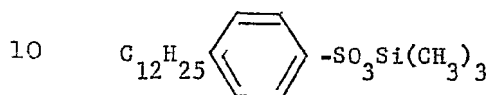
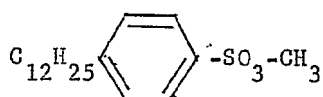




en que X tiene los significados ya indicados.

Compuestos de este tipo pueden ser preparados de manera correspondiente a la memoria de patente francesa 1.198.096.

5 Se han manifestado como especialmente útiles también los ésteres alcohólicos y los ésteres trialcohilsilíficos, especialmente el éster trimetilsilífico de los ácidos mencionados en c). Ejemplos de tales compuestos son:



La elevada actividad de los catalizadores empleados de acuerdo con el invento se manifiesta en el hecho de que, por ejemplo, el hexametildisilazano en presencia de los catalizadores, ya reacciona espontáneamente con agua a la temperatura ambiente. Esto debe sorprender, si se piensa que en la cita antes mencionada en el libro "Chemie und Technologie der Silicone", incluso después de acción durante 4 horas de agua hirviendo sobre hexametildisilazano sin catalizador, sólo se realiza una reacción hasta en un grado de 10 %. Tampoco los catalizadores conocidos del estado de la técnica son capaces de hacer transcurrir una reacción espontánea.

En los siguientes ejemplos, mediante la comparación de la actividad de catalizadores del estado de la técnica con los catalizadores a emplear según el procedimiento del invento, se demuestra y explica todavía más detalladamente el progreso técnico del procedimiento según el invento.

#### Ejemplo 1

En un matraz de fondo redondo de 500 ml, que está equipado con refrigerante de reflujo, tubo desecador y agitador de paletas, se mezclan 148,0 g de butanol terciario (2,0 moles) y 161,0 g de hexametildisilazano (1,0 moles) con 1,61 g de ácido dodecibenceno sulfónico. Con una temperatura de reacción de 20°C, después de un tiempo de reacción de 4,5 horas, había reaccionado 81,7 % del butanol terciario para formar trimetil-ter-butoxisilano. La determinación del grado de conversión se efectuó mediante cromatografía en gases (punto de ebullición 103,5°C/760 Torr).

Ejemplo 2

Sin catalizador, se obtuvo también después de un tiempo -  
de reacción de 4,5 horas a 20°C, sólo un grado de conversión de 1 %.

Ejemplo 3


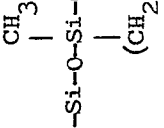
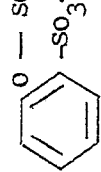

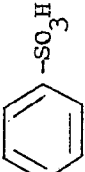
5           120,2 g de isopropanol (2,0 moles) son hechos reaccionar  
en un sistema de aparatos como el que se describe en el Ejemplo 1, -  
con 161 g de hexametildisilazano (1,0 moles) a 20°C en presencia de  
1,61 g de éster trimetilsilícico de ácido dodecibencenosulfónico.-  
Después, de un tiempo de reacción de 105 minutos había reaccionado -  
10       75 % del isopropanol para formar el trimetilisopropoxisilano.

Ejemplo 4

En un ensayo comparativo sin catalizador, según la misma  
realización de la reacción que en el Ejemplo 3, se encontró 2,6 % -  
del trimetilisopropoxisilano.

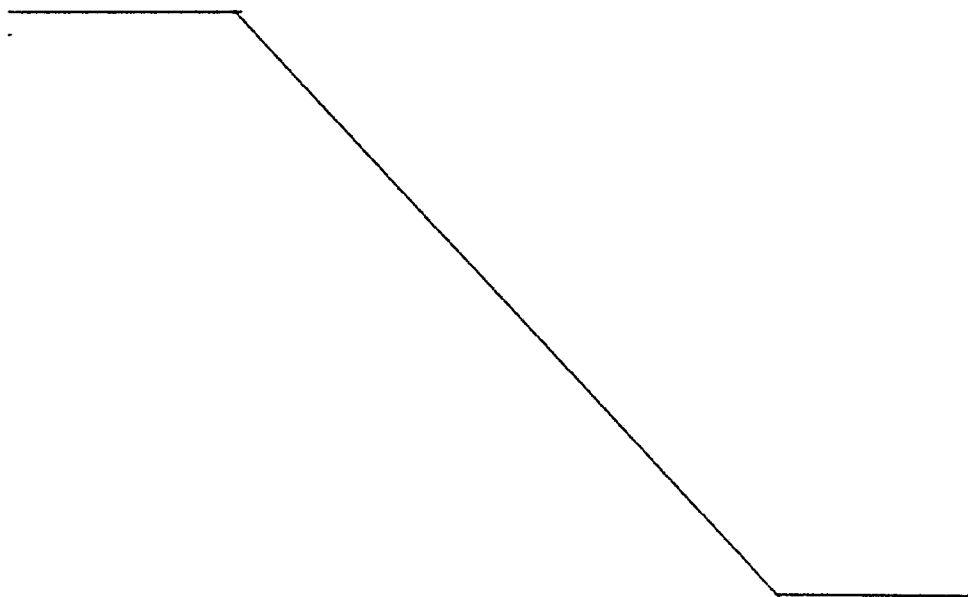
15           Los Ejemplos 1 y 5 hasta 11 están recopilados en forma de  
tabla. En el ejemplo de la sililación de butanol terciario por medio  
de hexametildisilazano a 20°C, con un tiempo de reacción de 4,5 horas  
y una concentración de catalizador en cada caso de 1,0 % en peso -  
(= 0,74 g, referido a butanol terciario) se hacen reaccionar 74 g de  
20       butanol terciario (1 mol) con 80,5 g de hexametildisilazano. La acti  
vidad del catalizador se deduce del rendimiento logrado.

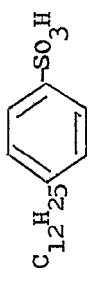
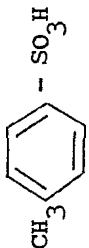
Las tensiones superficiales fueron determinadas mediante  
el método de rotura de anillo según Lecomte du Noüy. (El método está  
descrito por ejemplo en : Goldschmidt informiert, 2/74, número 29, -  
25       páginas 10 y 12 (1974) ).

Ejemplo	Catalizador	Rendimiento % (trimetil-ter-butoxisilano)	Tensión superficial $\gamma$ del catalizador en solución acuosa al 1 %
1	$C_{12}H_{25}$ 	81,7	32,8
5	$(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)(CH_2)_3$ 	85	20,0
6	$C_{12}H_{25}$ 	80,5	33,4
7	$C_6F_{13}SO_3H$ 	83	22,7
8	$P-CH_3$ 	5,6	70,5
9	$H_2SO_4$	5,5	---
10	$(NH_4)_2SO_4$	0,6	---
11	$NH_4Cl$	1,7	---

Los Ejemplos 12 hasta 16 describen la actividad del catalizador en el caso de la sililación de urea. En tal caso, los catalizadores a utilizar de acuerdo con el invento son comparados con catalizadores mencionados en la DT-OS 2.507.882 para la sililación de urea mediante hexametildisilazano.

En los Ejemplos 12 hasta 16 se hacen reaccionar a 80°C en cada caso 500 ml (2,4 moles) de hexametildisilazano, 60 g (1 mol) de urea y 0,33 g (0,55 % en peso de porción de catalizador, referido a urea), en un matraz de fondo redondo provisto con agitador y refrigerante de reflujo. En tal caso, para la comparación de la actividad del catalizador se determina el tiempo de reacción  $t_R$ , que en cada caso es necesario para abarcar la mitad de la cantidad de  $NH_3$  que se libera durante la sililación, o en el caso de catalizadores poco activos del estado de la técnica se determina la cantidad de  $NH_3$ , que se ha formado en el tiempo de reacción  $t_R$ .



Ejemplo	Catalizador (1 % en peso)	Producto de reacción (%)	Tiempo de reacción t <sub>R</sub>	γ (mN/m)
12	$\text{CH}_3$ $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-Si-O-Si-(CH}_3)_3$ $(\text{CH}_2)_3$ $\text{O} \text{---} \text{SO}_3^- \cdot \text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2^+$	50	2 h 15'	20,0
13	 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	50	2 h 55'	32,8
14	 $\text{CH}_3$	10,8	2 h 15'	70,5
15	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3	2 h 15'	---
16	$\text{NH}_4\text{Cl}$	.50	11 h 30'	---

Ejemplo 17

16,1 g (0,1 moles) de hexametildisilazano, 0,18 g del catalizador del Ejemplo 5 y 1,8 g (0,1 moles) de agua son añadidos sucesivamente a 20°C en un matraz de reacción de 100 ml. La reacción -  
5 transcurre espontáneamente bajo el desarrollo del calor, siendo determinado el amoniaco que se ha formado para la medición de la velocidad de reacción. El grado de conversión después de 4 minutos es de 50 % y después de 6 minutos es de 93 %.

Ejemplo 18

10 Un ensayo comparativo realizado según el Ejemplo 17, sin utilización de ningún catalizador, transcurrió con resultados negativos. No se pudo comprobar ninguna reacción.

Ejemplo 19

15 En un matraz de 100 ml con refrigerante de reflujo se calientan a 100°C durante 1 hora, con agitación, 43,2 g (0,154 moles) de dimetiltetraetoxidisilazano, 14,15 g (0,308 moles) de etanol y 1,5 g de ácido dodecibencenosulfónico. El grado de conversión en metiltriatoxisilano, determinado por cromatografía en gases, es de -  
92,6 %.

Ejemplo 20

20 En las mismas condiciones que en el Ejemplo 19, pero sin adición del catalizador ácido dodecibencenosulfónico, se logra un grado de conversión en metiltriatoxisilano de 8,3 %.

REIVINDICACIONES

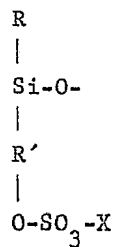
1a.- Procedimiento para sililación de compuestos que tiene  
al menos un átomo de hidrógeno activo, por reacción con compuestos  
que tienen la agrupación  $\equiv\text{Si-NH-Si}\equiv$ , caracterizado porque la silila  
5 ción se lleva a cabo en presencia de 0,01 a 5 % en peso (referido a  
compuestos organosilícicos) de catalizadores anionicamente activos,  
que en una solución como máximo al 1 % disminuyen la tensión superfi  
cial del agua a un valor de  $\leq 50 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , o sus derivados no solu  
bles en agua, y los catalizadores pertenecen a uno de los siguientes  
10 grupos: a) monoésteres o diésteres de ácido sulfúrico; b) sales de -  
onio, derivadas de nitrógeno, de los monoésteres de ácido sulfúrico;  
c) ácidos fluoroalcohilsulfónicos, ácidos alcohilsulfónicos, ácidos  
alcohilarilsulfónicos o sus sales de onio derivadas de nitrógeno; -  
d) ésteres alcohólicos o trialcohilsilícicos de los ácidos menciona  
15 dos en c).

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracteri  
zado porque se utilizan catalizadores que disminuyen la tensión su  
perficial a un valor  $\leq 38 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  o sus derivados no solubles con -  
agua.

20 3a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1a ó 2a, -  
caracterizado porque como catalizador del grupo a) o b) se utiliza  
un éster de ácido sulfúrico, cuyo componente alcoholico es un alca  
nol modificado con organosilicio.

25 4a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores,  
caracterizado porque como catalizador se utilizan compuestos organo  
silícicos, que tienen la unidad estructural

*6*



en que R es un radical alcoholo o arilo, preferiblemente el radical metilo, R' es un radical alcoholeno con 3 ó 4 átomos de carbono, y X es un radical onio monovalente, que contiene preferiblemente un nitrógeno, un radical alcoholo o un radical trimetilsililo.

5a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como catalizador del grupo c) se utilizan ácido dodecibencenosulfónico o un ácido alcoholisulfónico con 8 a 20 átomos de carbono en el radical alcoholo, o ácidos fluoroalcoholisulfónicos con 4 a 16 átomos de carbono.

6a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque catalizador del grupo d) se utilizan los ésteres alcohólicos y trimetilsilílicos de los ácidos mencionados en c).

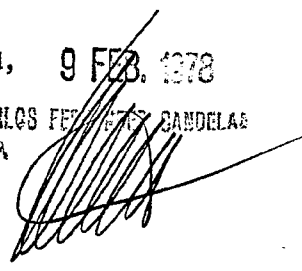
7a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA SILILACION DE COMPUESTOS QUE TIENEN AL MENOS UN ATOMO DE HIDROGENO ACTIVO"

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de dieciocho: hojas escritas a máquina por -

una sola cara.

Madrid, 9 FEB. 1978

CARLOS FERNANDEZ CANDELA  
P.R.



20