



ESPAÑA

20 SET. 1978

Presentado al Registro en la forma
de solicitud y conforme a los datos
que figuran en las presentes des-
cripciones y dibujos.

ES

11

21

22

NUMERO

467617

FECHA DE PRESENTACION

7-8-78

AI

467.617

PATENTE DE INVENCION

A1 467.617 781016 CO7F 7/18

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
11 416/77	17 marzo 1977	INGLATERRA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7G	

54 TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento para la reacción de compuestos organosilícicos con al menos -
un enlace silicio-nitrógeno con anhídridos de ácidos polivalentes orgánicos
o inorgánicos"

71 SOLICITANTE (S)

Th. Goldschmidt AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Goldschmidtstrasse 100, 4300 Essen, (Alemania)

72 INVENTOR (ES)

Dr. Dieter Börner, Fritz Spieker, Dr. Götz Koerner y Dr. Maria Wiemann

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

Carlos Fernández Gandelas

El invento concierne a un procedimiento para la reacción de compuestos organosilícicos con al menos un enlace silicio-nitrógeno con anhídridos de ácidos polivalentes orgánicos o inorgánicos.

La memoria de patente alemana 1.157.226 concierne a un procedimiento para la preparación de compuestos organosilícicos y está caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos organosilícicos, que contienen por lo menos un enlace silicio-nitrógeno, con anhídridos de ácidos polivalentes orgánicos o inorgánicos.

Ejemplos de anhídridos de ácidos apropiados para la reacción son CO_2 , P_2S_5 y anhídrido de ácido ftálico. La introducción del anhídrido de ácido en la molécula se muestra, entre otros casos, en el ejemplo de la N-(trimetilsilil)-dietilamina.

Sin embargo, otras investigaciones adicionales han mostrado que la reacción es inhibida, especialmente cuando está unido al mismo átomo de nitrógeno más de un átomo de silicio. Una investigación detallada se describe en la revista "Journal of Chemical Society", A 1967, página 362. De estas investigaciones se deduce que CO_2 , CS_2 y COS no reaccionan, en las condiciones de reacción hasta de 30 atmósferas y de 100°C , ni con trisililamina ni con N-metildisililamina.

En "Journal of Organo Metallic Chemistry", 1972, C 16, se expone que la introducción de CO_2 en hexametildisilazano es posible sólo con pequeño rendimiento, sin que ni siquiera esto pueda ser reproducido.

El invento se basa en la misión de hacer posible la intro

ducción de los anhídridos incluso en los compuestos organosilícicos en los cuales la reacción está total o parcialmente inhibida, y de este modo poner en marcha la reacción, acelerarla o poderla realizar en condiciones de reacción más suaves.

De acuerdo con el invento esto se hace posible mediante la adición de catalizadores especiales a la carga de reacción.

El procedimiento según el invento está caracterizado por lo tanto por el hecho de que la reacción se lleva a cabo en presencia de 0,1 a 5 % en peso (referido a compuestos organosilícicos) de catalizadores aniónicamente activos, que en una 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 con agua, y perteneciendo los catalizadores 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) Ácidos fluoroalcohilsulfónicos, ácidos alcohilsulfónicos, ácidos alcohilarilsulfónicos o sus sales de onio derivadas de nitrógeno;
- d) Ésteres alcohólicos o trialcohilsilícicos de los ácidos mencionados en c).

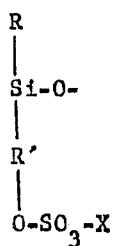
De modo preferible, la reacción se lleva a cabo en presencia de 0,1 a 2 % en peso de catalizadores, de los cuales a su vez se prefieren aquellos que disminuyen la tensión superficial del agua en una solución como máximo al 1 % a un valor $\leq 38 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ o sus derivados no solubles con agua.

La tensión superficial de las correspondientes soluciones acuosas puede ser determinada mediante el método de rotura de anillo de acuerdo con Lecomte du Noüy.

La catálisis se establece con éxito especial, cuando los catalizadores a causa de su estructura son compatibles con el sistema a catalizar, por ejemplo por ser solubles o por hacerse solubles durante la reacción. Sin embargo, esto no es una condición obligatoria.

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

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



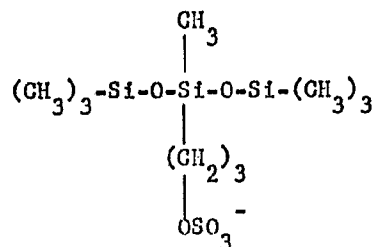
en la que R es un radical alcohilo o arilo, preferiblemente el radical metilo;

R' es un radical alcohileno con 3 ó 4 átomos de carbono, y

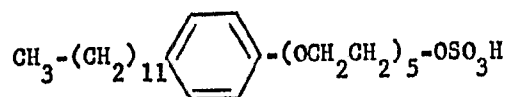
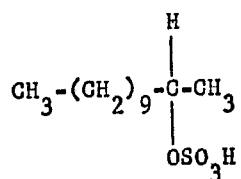
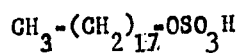
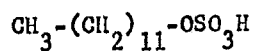
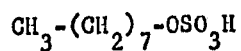
X es un radical onio monovalente que contiene nitrógeno, - preferiblemente un ión amonio, un radical alcohilo o un

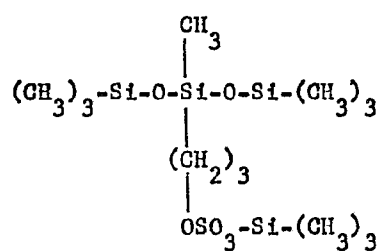
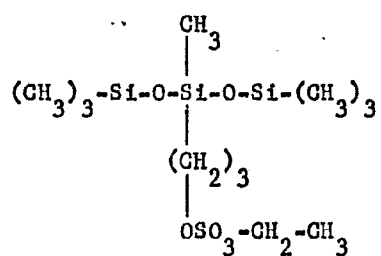
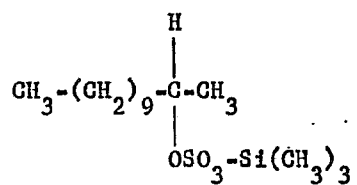
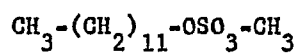
radical trimetilsililo. El ión amonio puede eventualmente estar sustituido.

Es especialmente eficaz un catalizador, cuyo anión tiene la estructura

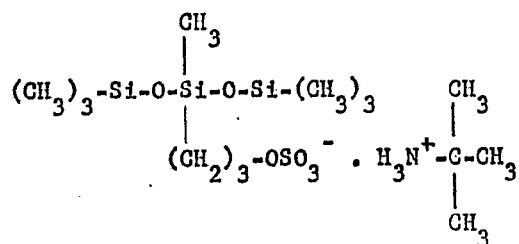
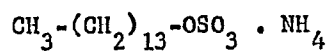


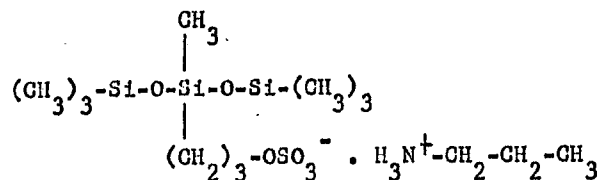
Ejemplos apropiados de monoésteres o diésteres de ácido sulfúrico son:





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

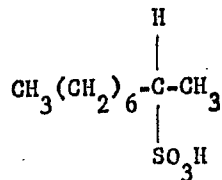
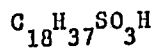
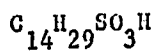
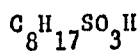


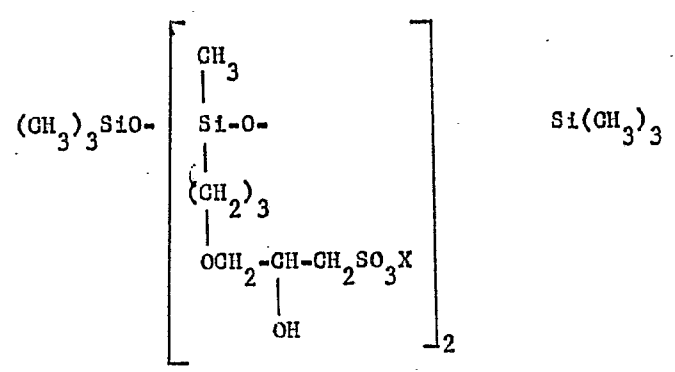
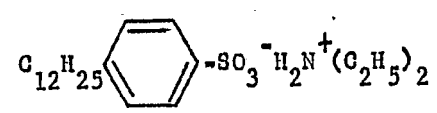
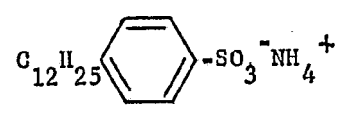
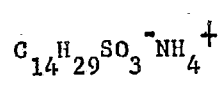
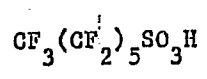
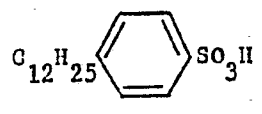


Los dos compuestos antes mencionados pueden ser preparados de manera correspondiente a las memorias de patente alemanas 1.157.789 y 1.179.937.

Como catalizadores del grupo c) son apropiados especialmente ácido dodecibencenosulfónico, 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 organosilicio, así como las sales de estos compuestos.

Ejemplos de tales compuestos son:



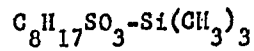
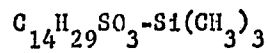
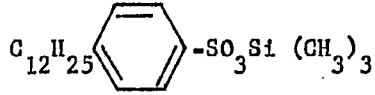
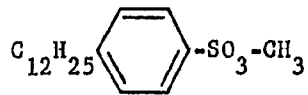


en que X tiene los significados ya indicados.

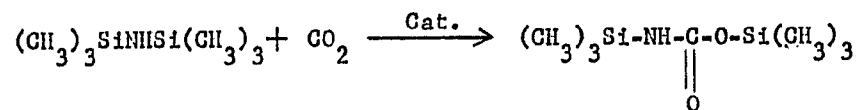
Compuestos de este tipo pueden ser preparados de modo correspondiente a la memoria de patente francesa 1.198.096.

Se han manifestado como especialmente útiles también los ésteres alcohólicos y los ésteres trialcohilsilíficos, especialmente los ésteres trimetilsilíficos de los ácidos mencionados en c). Ejem-

plos de tales compuestos son:



El procedimiento de acuerdo con el invento es especialmente apropiado para introducir anhídridos de ácidos polivalentes inorgánicos u orgánicos en hexametil-disilazano o en diálcoxitetrametildisilazano. Con ayuda del ejemplo del hexametildisilazano puede ser reproducida la reacción con dióxido de carbono mediante el siguiente esquema de reacción:



En la siguiente recopilación se reproducen valores de tensiones superficiales de catalizadores activos de acuerdo con el invento en forma de solución acuosa al 1 %. El ácido para-toluenosulfó

ñico es insuficientemente activo para las reacciones mostradas, como catalizador que no es de acuerdo con el invento.

Catalizador	Tensión superficial γ del catalizador en solución acuosa al 1% (mN . m ⁻¹)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{SiO-SiO-Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{OSO}_3^- \text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \end{array}$	20,0
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$	32,8
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{H}$	22,7
$\text{pCH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$	70,5

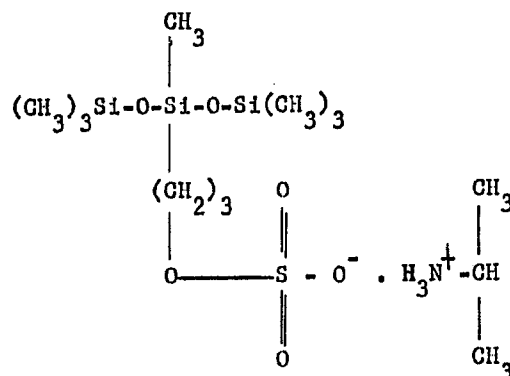
Dependiendo de la actividad del catalizador, la reacción ya transcurre parcialmente a la temperatura ambiente, y parcialmente a temperatura moderadamente elevada. La reacción puede llevarse a cabo ya a presión normal, también en función de la actividad del catalizador. En el procedimiento sin aumento de presión se aumenta convenientemente la temperatura de reacción. La magnitud de la temperatura es limitada en tal caso por el punto de ebullición del silazano escogido y por la temperatura de descomposición del derivado de ácido carbámico formado.

Los compuestos susceptibles de ser preparados según el invento son agentes de sililación extraordinariamente reactivos, que pueden ser utilizados por ejemplo en la síntesis de antibióticos como transferidores de grupos protectores.

El procedimiento de acuerdo con el invento es explicado - todavía con mayor detalle con ayuda de los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1.

En un matraz de reacción de 500 ml, que está equipado con agitador, refrigerante de reflujo, termómetro y tubo para introducción de gases, se disponen previamente 161 g de hexametildisilazano (1 mol) y 1,61 g de un compuesto organosilícico de la fórmula



Con simultáneo calentamiento a 80°C se introduce dióxido de carbono contra una sobrepresión de 5 mm de Hg en hexametildisilazano hasta la total saturación.

Después de un tiempo de reacción de 2 horas se puede enfriar el producto de reacción, separándose por cristalización los ésteres trimetilsilílicos de ácido N-trimetilsililcarbámico. El producto de reacción es obtenido con un rendimiento de 94%. El producto

separado por cristalización en hexano tiene el punto de fusión de 80°C.

Ejemplo 2

De modo correspondiente al Ejemplo 1 se intenta la reacción de CO₂ con hexametildisilazano, pero sin catalizador. En tal caso no se puede comprobar ninguna reacción.

Ejemplo 3.

En un reactor de presión se hacen reaccionar 161 g de hexametildisilazano (1 mol), en presencia de 1,61 g de éster trimetilsilílico de ácido dodecibencenosulfónico a 55°C, con CO₂ bajo una presión de gas CO₂ de 15 kp/cm². La reacción se efectúa después de 3 horas hasta un grado de 97% para formar el éster trimetilsilílico de ácido N-trimetilsililcarbámico. El punto de fusión del producto bruto es de 97°C.

Ejemplo 4.

En un ensayo comparativo realizado según el Ejemplo 3, pero sin catalizador, no se pudo comprobar ninguna reacción.

Ejemplo 5.

A un matraz de reacción de 500 ml, equipado con dispositivo agitador y embudo de goteo, se añaden 74,06 g (0,5 moles) de anhídrido de ácido orto-ftálico, 250 ml de benceno anhidro y 0,8 g de ácido dodecibencenosulfónico. A través del embudo de goteo se añaden a la temperatura ambiente 80,5 g de hexametildisilazano. El anhídrido de ácido orto-ftálico inicialmente dispersado en benceno se disuelve, en el espacio de 2,5 horas de manera cuantitativa, con forma

ción del ácido orto-ftálico sustituido con trimetilsiloxi/trimetilsililamino.

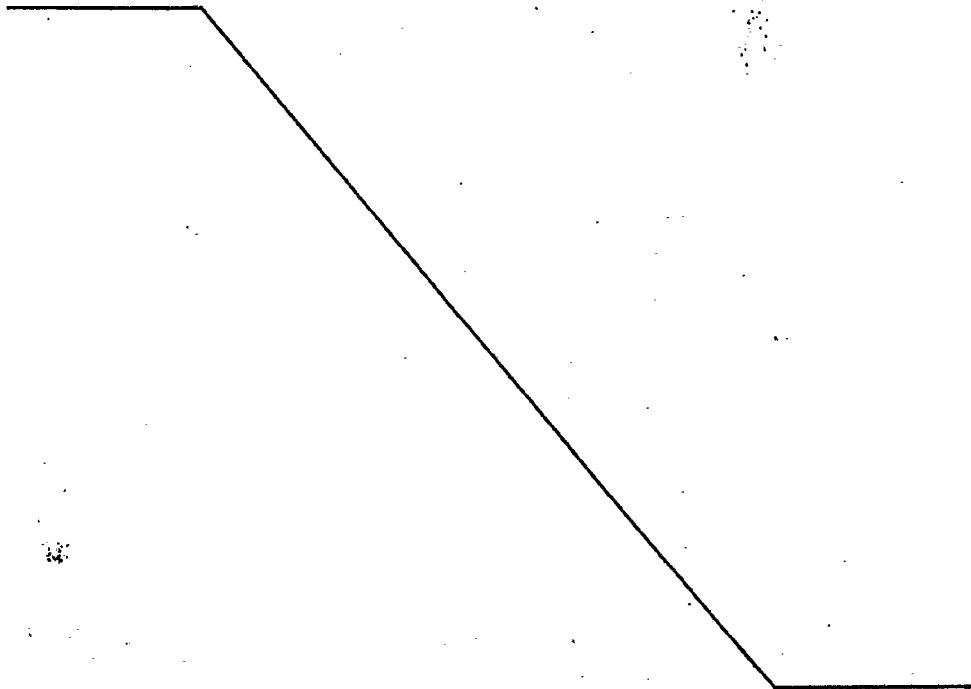
Ejemplo 6.

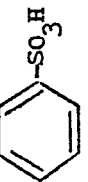
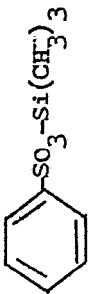
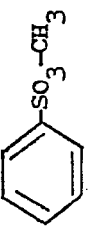
En un ensayo comparativo realizado según el Ejemplo 5, pero sin catalizador, no se pudo comprobar ninguna reacción.

Ejemplos 7 a 14

Los ensayos expuestos según los Ejemplos 7 a 14 se llevaron a cabo en un reactor de presión igual que los ensayos de los Ejemplos 3 y 4. En tal caso se hizo reaccionar hexametildisilazano a 55°C bajo una presión de gas CO₂ de 15 kp/cm² con un tiempo de reacción de 3 horas, con CO₂ en presencia de catalizadores activos según el invento con una concentración de catalizador de 1 % en peso.

Los Ejemplos 7 a 14 se exponen seguidamente en forma de tabla.



Ejemplo	Catalizador	Rendimiento de ácido N,O-bis (trimetilsilil)-carbámico (%)
7	Catalizador según el Ejemplo 1	95
8	$C_6F_{13}SO_3H$	93
9	$C_6F_{13}SO_3NH_4$	90,5
10	$C_{12}H_{25}$ 	96
11	$C_{12}H_{25}$ 	94
12	$C_{12}H_{25}$ 	92
13	$C_{14}H_{29}SO_3H$	90,5
14	$C_{14}H_{29}-SO_3Si(CH_3)_3$	93

Ejemplo 15

20 g de hexametildiclotrisilazano son mezclados con 0,2 g del catalizador según el Ejemplo 1 y son hechos reaccionar a 20°C con CO₂ bajo una presión de CO₂ de 15 atmósferas. En tal caso reaccionan 3,23 g de CO₂ con hexametildiclotrisilazano. La absorción de CO₂ correspondiera una incorporación de CO₂ de 0,8 moles de CO₂ en 1 mol de hexametildiclotrisilazano.

Ejemplo 16

En un ensayo comparativo realizado según el Ejemplo 15, pero sin catalizador, no se pudo comprobar ninguna reacción.

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 se añaden sucesivamente a 20°C a un matraz de reacción de 100 ml. La reacción discurre espontáneamente bajo acción del calor, determinándose el amoníaco formado, para la medición de la velocidad de reacción. El grado de reacción era después de 4 minutos de 50 % y después de 6 minutos de 93 %.

Ejemplo 18

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

En un reactor de presión se agitan durante 24 horas bajo una presión de CO₂ de 40 kp/cm², a 70°C, 29,7 g (136 milimoles) de -

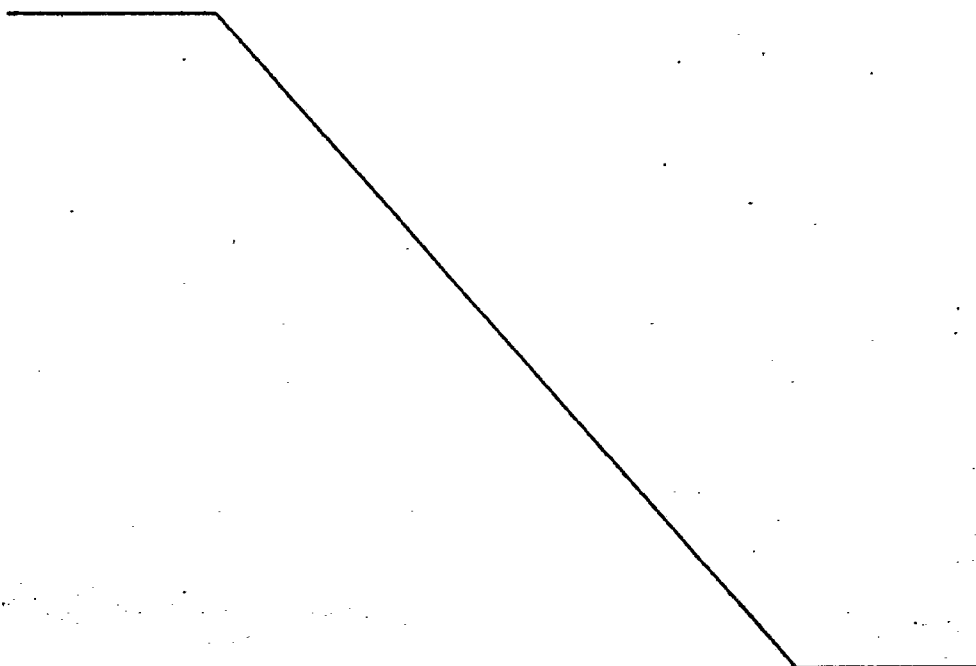
dimetiltetraóxidisilazano y 0,3 g de ácido dodecibencenosulfónico. Se obtienen 34,7 g de un producto líquido.

Con el fin de medir el contenido de CO_2 de ésta sustancia se mezclan 2,725 g de ella, con agitación, con ácido sulfúrico 2n, - hasta que no se forma nada más de gas. El gas formado es recogido en un cilindro de medición de 250 ml invertido, llenado con ácido sulfúrico. Se miden 183 ml de CO_2 .

El grado de reacción para formar éster metildietoxisilílico de ácido N-metildietoxisililcarbámico es por consiguiente 97 %.

Ejemplo 20

En las mismas condiciones que en el Ejemplo 19, pero sin el catalizador ácido dodecibencenosulfónico, no tiene lugar ninguna reacción para formar el éster metildietoxisilílico de ácido N-metildietoxisililcarbámico.



REIVINDICACIONES

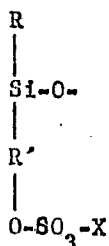
1ª.- Procedimiento para la reacción de compuesto organosilícicos con al menos un enlace silicio-nitrógeno con anhídridos de ácidos polivalentes orgánicos o inorgánicos caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de 0,1 a 5 % en peso (referido a compuestos organosilícicos) de catalizadores aniómicamente activos, que en una 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 con agua, y perteneciendo los catalizadores 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) ácidos fluoroalcohilsulfónicos, ácidos alcohilsulfónicos, ácidos alcohilarilsulfónicos o sus sales de onio derivadas de nitrógeno; d) ésteres alcohílicos o trialcohilsilícicos de los ácidos mencionados en c).

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque 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.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como catalizador del grupo a) ó b) se utiliza un éster de ácido sulfúrico, cuyo componente alcohólico es un alcohol modificado con organosilicio.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como catalizador se utilizan compuestos organo-

silícicos, 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 nitrógeno preferiblemente un ión amonio, un radical alcoholo o un radical trimetilsililo.

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

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

7a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA REACCION DE COMPUESTOS ORGANOSILICICOS CON AL MENOS UN ENLACE SILICIO-NITROGENO CON ANHIDRIDOS DE ACIDOS POLIVALENTES ORGANICOS O INORGANICOS".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria

— Descriptiva, que consta de dieciocho hojas escritas a máquina por -
una sola cara.

Madrid,

7 MAR. 1978

CARLOS FERNÁNDEZ CANDELA
P.P.

