

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C07F 7/12 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480040034.8

[43] 公开日 2007年1月24日

[11] 公开号 CN 1902209A

[22] 申请日 2004.12.17

[21] 申请号 200480040034.8

[30] 优先权

[32] 2004.1.6 [33] US [31] 60/534,442

[86] 国际申请 PCT/US2004/043006 2004.12.17

[87] 国际公布 WO2005/068476 英 2005.7.28

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.6

[71] 申请人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

[72] 发明人 B·T·纽因

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所  
代理人 刘明海

权利要求书2页 说明书8页

[54] 发明名称

二苯基氯代硅烷含量增加的格氏法

[57] 摘要

用于制备含苯基的氯代硅烷产品的改进的格氏法，其中最大化作为产物的二苯基氯代硅烷的产率，同时最小化作为产物的苯基氯代硅烷的产率。在一个实施方案中，方法包括使苯基格氏试剂、醚溶剂、芳族卤代偶合溶剂和三氯硅烷接触。在另一实施方案中，方法包括使苯基格氏试剂、醚溶剂、芳族卤代偶合溶剂、三氯硅烷和苯基氯代硅烷接触。在再一实施方案中，方法包括使苯基格氏试剂、醚溶剂、芳族卤代偶合溶剂和苯基氯代硅烷接触。在每一实施方案中，反应物以各组分特定的摩尔比率存在。

1. 一种通过格氏法制备二苯基氯代硅烷的方法，该方法包括使苯基格氏试剂、醚溶剂、芳族卤代偶合溶剂和三氯硅烷接触，其中醚溶剂与苯基格氏试剂的摩尔比率为2-5，芳族卤代偶合溶剂与苯基格氏试剂的摩尔比率为3-7，和三氯硅烷与苯基格氏试剂的摩尔比率为0.1-10。
2. 权利要求1的方法，其中苯基格氏试剂是苯基氯化镁。
3. 权利要求1或2的方法，其中醚溶剂是选自二甲醚、二乙醚、乙基甲基醚、正丁基甲基醚、正丁基乙基醚、二正丁基醚、二异丁基醚、异丁基甲基醚和异丁基乙基醚中的二烷基醚。
4. 权利要求1-3任何一项的方法，其中芳族卤代偶合溶剂是氯代苯。
5. 权利要求1-4任何一项的方法，其中三氯硅烷选自甲基三氯硅烷、苯基三氯硅烷和乙烯基三氯硅烷。
6. 一种通过格氏法制备二苯基氯代硅烷的方法，该方法包括使苯基格氏试剂、醚溶剂、芳族卤代偶合溶剂、三氯硅烷和苯基氯代硅烷接触，其中醚溶剂与苯基格氏试剂的摩尔比率为2-5，芳族卤代偶合溶剂与苯基格氏试剂的摩尔比率为3-7，三氯硅烷与苯基格氏试剂的摩尔比率为0.1-10，和苯基氯代硅烷与苯基格氏试剂的摩尔比率为0.5-5。
7. 权利要求6的方法，其中苯基格氏试剂是苯基氯化镁。
8. 权利要求6或7的方法，其中醚溶剂是选自二甲醚、二乙醚、乙基甲基醚、正丁基甲基醚、正丁基乙基醚、二正丁基醚、二异丁基醚、异丁基甲基醚和异丁基乙基醚中的二烷基醚。
9. 权利要求6-8任何一项的方法，其中芳族卤代偶合溶剂是氯代苯。
10. 权利要求6-9任何一项的方法，其中三氯硅烷选自甲基三氯硅烷、苯基三氯硅烷和乙烯基三氯硅烷。
11. 权利要求6-10任何一项的方法，其中苯基氯代硅烷选自苯基甲基二氯硅烷、苯基三氯硅烷、二苯基二氯硅烷、苯基乙烯基二氯硅烷

和氯化苯基二氯硅烷。

12. 一种通过格氏法制备二苯基氯代硅烷的方法，该方法包括使苯基格氏试剂、醚溶剂、芳族卤代偶合溶剂和苯基氯代硅烷接触，其中醚溶剂与苯基格氏试剂的摩尔比率为 2 - 5，芳族卤代偶合溶剂与苯基格氏试剂的摩尔比率为 3 - 7，和苯基氯代硅烷与苯基格氏试剂的摩尔比率为 0.5 - 5。

13. 权利要求 12 的方法，其中苯基格氏试剂是苯基氯化镁。

14. 权利要求 12 或 13 的方法，其中醚溶剂是选自二甲醚、二乙醚、乙基甲基醚、正丁基甲基醚、正丁基乙基醚、二正丁基醚、二异丁基醚、异丁基甲基醚和异丁基乙基醚中的二烷基醚。

15. 权利要求 12 - 14 任何一项的方法，其中芳族卤代偶合溶剂是氯代苯。

16. 权利要求 12 - 15 任何一项的方法，其中苯基氯代硅烷选自苯基甲基二氯硅烷、苯基三氯硅烷、二苯基二氯硅烷、苯基乙烯基二氯硅烷和氯化苯基二氯硅烷。

## 二苯基氯代硅烷含量增加的格氏法

### 相关申请的交叉参考

[0001]无

### 说明书

[0002]本发明涉及制备含苯基的氯代硅烷产物的格氏法。特别地，本发明涉及其中作为产物的二苯基氯代硅烷的产率最大化且作为产物的苯基氯代硅烷的产率最小化的格氏法。

[0003]在2002年4月4日提交、标题为“Process for Preparing Phenylorganosilicon Intermediates”、转让给与本发明相同受让人的悬而未决的美国专利申请序列号 No. 10/117259 (下文称为 '259 申请) 中，公开了其中作为产物的苯基氯代硅烷的产率最大化且作为产物的二苯基氯代硅烷的产率最小化的格氏法。事实上，在 '651 专利中制备的二苯基氯代硅烷仅仅以副产物形式存在。

[0004]相反，本发明的特征在于，它寻求获得相反的结果，即最小化作为产物的苯基氯代硅烷的产率，同时最大化作为产物的二苯基氯代硅烷的产率。通过进行格氏法，使用一定摩尔比率的在格氏法中所使用的反应物来实现这一目标。

[0005]本发明涉及其中作为产物的二苯基氯代硅烷的产率最大化且苯基氯代硅烷的产率最小化的制备含苯基的氯代硅烷的三种改进的格氏法。

[0006]在第一常见的偶合法实施方案中，该方法包括使苯基格氏试剂、醚溶剂、芳族卤代偶合溶剂和三氯硅烷分别在 1/4/3/0.5 的摩尔比率下接触。

[0007]在第二共偶合方法的实施方案中，该方法包括使苯基格氏试剂、醚溶剂、芳族卤代偶合溶剂、三氯硅烷和苯基氯代硅烷分别在 1/4/3/1.3/0.38 的摩尔比率下接触。

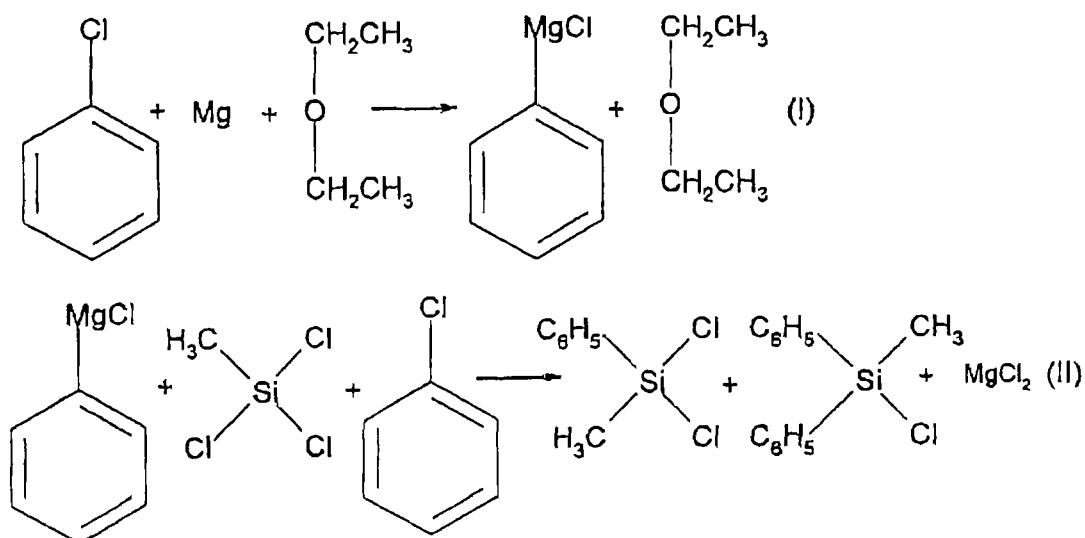
[0008]在第三直接偶合方法的实施方案中，该方法包括使苯基格氏试剂、醚溶剂、芳族卤代偶合溶剂和苯基氯代硅烷分别在1/4/3/1.1的摩尔比率下接触。

[0009]在第一实施方案中，醚溶剂与苯基格氏试剂的摩尔比率为2-5，芳族卤代偶合溶剂与苯基格氏试剂的摩尔比率为3-7，和三氯硅烷与苯基格氏试剂的摩尔比率为0.1-10。在第二实施方案中，醚溶剂与苯基格氏试剂的摩尔比率为2-5，芳族卤代偶合溶剂与苯基格氏试剂的摩尔比率为3-7，三氯硅烷与苯基格氏试剂的摩尔比率为0.1-10，和苯基氯代硅烷与苯基格氏试剂的摩尔比率为0.5-5。在第三实施方案中，醚溶剂与苯基格氏试剂的摩尔比率为2-5，芳族卤代偶合溶剂与苯基格氏试剂的摩尔比率为3-7，和苯基氯代硅烷与苯基格氏试剂的摩尔比率为0.5-5。

[0010]根据下述详细说明，本发明的这些和其它特征将变得显而易见。

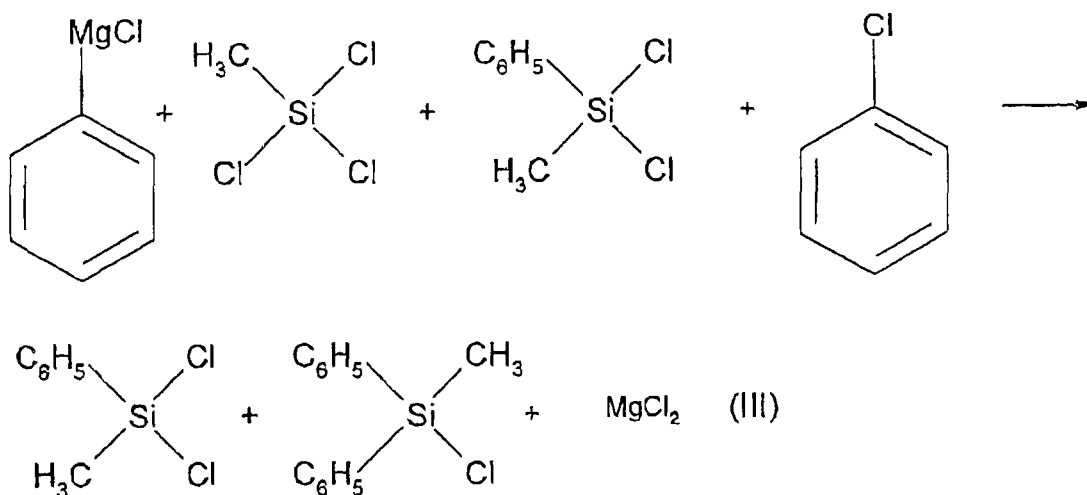
[0011]此处所使用的术语“正常偶合”是指苯基氯化格氏试剂与三氯硅烷的反应；术语“共偶合”是指苯基格氏试剂、三氯硅烷和苯基氯代硅烷的反应；和术语“直接偶合”是指苯基格氏试剂与苯基氯代硅烷的反应。

[0012]以下在化学反应(I)和(II)中描述了本发明的格氏法。化学反应(II)描述了本发明的第一实施方案(正常偶合)。氯代苯也是在化学反应(II)中的产物之一，但没有在化学反应(II)中示出。

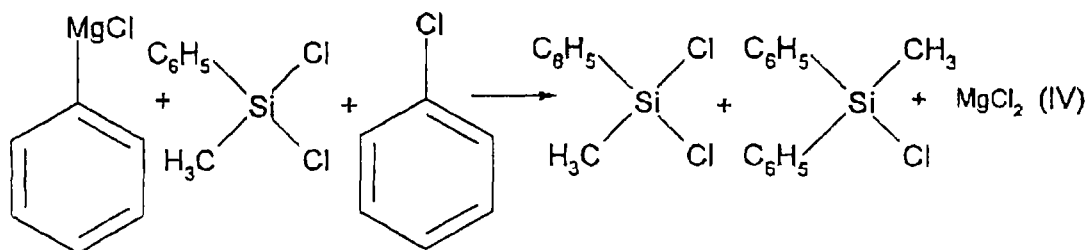


[0013]在化学反应(I)中,在溶剂二乙醚( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$ )存在下,结合苯基氯/氯代苯( $\text{PhCl}$ )与金属镁( $\text{Mg}$ ),形成在二乙醚中的苯基氯化镁( $\text{PhMgCl}$ )。然后,在化学反应(II)中,使用在二乙醚中的苯基氯化镁,在此它与甲基三氯硅烷( $\text{MeSiCl}_3$ )和偶合溶剂氯代苯结合。化学反应(II)的产物是苯基甲基二氯硅烷( $\text{PhMeSiCl}_2$ )、二苯基甲基氯代硅烷( $\text{Ph}_2\text{MeSiCl}$ )、氯化镁和氯代苯。

[0014]根据以下描述为化学反应(III)的本发明的第二实施方案(共偶合),与甲基三氯硅烷一起添加作为额外反应物的苯基甲基二氯硅烷。氯代苯也是在化学反应(III)中的产物之一,但没有在化学反应(III)中示出。



[0015]本发明的第三实施方案(直接偶合)类似于化学反应(II)的第一实施方案,所不同的是在第三实施方案中,在化学反应(IV)中,使用苯基甲基二氯硅烷,而不是甲基三氯硅烷。氯代苯也是在化学反应(IV)中的产物之一,但没有在化学反应(IV)中示出。



[0016]在本发明的第一实施方案(正常偶合)中, $\text{PhMgCl}$ /醚/氯代苯/ $\text{MeSiCl}_3$ 的摩尔比率分别为1/4/3/0.5,相比之下,在'259申请的实施例3中, $\text{Ph}/\text{MgCl}$ /醚/氯代苯/ $\text{MeSiCl}_3$ 的相应摩尔比率为

1/0.08/4/2。

[0017]在本发明的第二实施方案(共偶合)中,  $\text{PhMgCl}$ /醚/氯代苯/ $\text{MeSiCl}_3$ / $\text{PhMeSiCl}_2$ 的摩尔比率分别为1/4/3/1.3/0.38。然而,在'259申请中,甚至没有公开这一共偶合方法。

[0018]在本发明的第三实施方案(直接偶合)中,  $\text{PhMgCl}$ /醚/氯代苯/ $\text{PhMeSiCl}_2$ 的摩尔比率分别为1/4/3/1.1。然而,在'259申请中,甚至没有公开这一直接偶合方法。

[0019]应当注意,与共同受让人的'259申请中所述的单一方法相比,在本发明中所述的三种方法之间存在显著差别。因此,根据本发明的第一实施方案(正常偶合)的摩尔比率不同于在'259申请中的摩尔比率,这导致相比在'259申请中获得的仅仅约6%的产率,二苯基甲基氯代硅烷产率几乎增加3倍。另外,甚至在'259申请中既没有公开第二实施方案(共偶合)也没有公开第三实施方案(直接偶合)的方法。

[0020]这些差别同样是显著的,因为'259申请的推动力和焦点是生产苯基甲基二氯硅烷作为反应的基本和主要产物,而本发明的推动力和焦点是生产二苯基甲基氯代硅烷作为三种方法的所需产物。因此,通过按照本发明第一实施方案的方法的教导,本领域的技术人员可制备含有大于或等于约20%重量的二苯基甲基氯代硅烷的工艺产物,相比之下,在'259申请中获得的产物仅仅含有约1-6%重量的苯基甲基二氯硅烷。'259申请完全没有涉及本发明的第二和第三实施方案的方法。

[0021]根据本发明可用的氯代硅烷具有通式  $\text{R}_a\text{SiX}_{4-a}$ , 其中每一R可代表苯基、甲基、乙烯基或氢; X代表氯或溴; 和a的数值为0、1或2。可使用的一些合适且代表性的氯代硅烷包括四氯化硅、甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、苯基甲基二氯硅烷、苯基三氯硅烷、二苯基二氯硅烷、乙烯基三氯硅烷、氢化三氯硅烷、二乙烯基二氯硅烷、甲基乙烯基二氯硅烷、苯基乙烯基二氯硅烷、氢化甲基二氯硅烷、氢化苯基二氯硅烷、氢化乙烯基二氯硅烷和二氯化二氯硅烷。

[0022]本发明可用的金属镁可以是在格氏类型反应中目前使用的任何形式的金属。例如，金属可以是粉末、薄片、颗粒、碎片、块状或碎屑形式。可在适合于进行格氏类型反应的标准类型反应器内进行金属镁与苯基卤的接触。因此，反应器可以是间歇、半间歇或连续类型的反应器。优选的反应器是连续反应器。对于最好的结果来说，其中进行本发明方法的环境应当是惰性的。因此，在该方法的优选条件下，用惰性气体，例如氮气或氩气吹扫并覆盖反应器。

[0023]本发明中可用的苯基卤是化学式RX的那些，其中R代表苯基和X是氯或溴原子。本发明优选的苯基卤是苯基氯(氯代苯)。合成格氏试剂的溶剂包括二烷基醚，例如二甲醚、二乙醚、乙基甲基醚、正丁基甲基醚、正丁基乙基醚、二正丁基醚、二异丁基醚、异丁基甲基醚和异丁基乙基醚。最优选的醚溶剂是二乙醚。根据本发明的方法，在苯基格氏试剂PhMgCl与MeSiCl<sub>3</sub>，MeSiCl<sub>3</sub>和PhMeSiCl<sub>2</sub>的混合物，或者PhMeSiCl<sub>2</sub>的偶合反应中，芳族卤代溶剂，例如氯代苯和1,4-二氯代苯用作偶合溶剂。视需要，苯基格氏试剂例如PhMgCl可合成或者商业购得。

### 实施例

[0024]列出下述实施例，为的是更详细地阐述本发明。

#### 实施例1 - 正常偶合方法

[0025]在这一实施例中，苯基氯化镁/二乙醚/氯代苯/甲基三氯硅烷(PhMgCl/Et<sub>2</sub>O/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl/MeSiCl<sub>3</sub>)的偶合比率为1/4/3/0.5。这一实施例中所使用的MeSiCl<sub>3</sub>和格氏溶液(PhMgCl/Et<sub>2</sub>O)是在厂房设备内制备的组合物。格氏溶液的摩尔比率为1/4的PhMgCl/Et<sub>2</sub>O，其中PhMgCl的浓度为2mol/L。这一格氏溶液含有两相，液相和沉降在底部的固相。在这一实施例中同时使用液相和固相。将约250ml格氏溶液通过泵转移到500ml滴液漏斗中。所使用的格氏溶液的用量为约0.500mol PhMgCl和2.000mol Et<sub>2</sub>O的当量。然后，添加37.37g(0.25mol)MeSiCl<sub>3</sub>和168.75g(1.499mol)PhCl到1000ml圆底烧瓶中。

[0026]将滴液漏斗与氮气源相连，以提供用于该体系的惰性氛围



并置于含有磁搅拌器的 500ml 三颈圆底烧瓶上。向 500ml 三颈圆底烧瓶中引入格氏溶液并搅拌。将格氏溶液从 500ml 三颈圆底烧瓶泵送到反应器内。在约 10 分钟的时间段内添加格氏溶液。溶液变为暗橙褐色，但在整个工序中保持可流动的状态。所达到的最大放热温度为 64℃。当终止搅拌时，几乎立即开始固体沉降。使反应混合物冷却，然后将其转移到标记的样品罐内。测定质量百分回收率为约 94.90%。

[0027] 反应混合物的气相色谱 (GC) 分析表明，它含有约 20.8wt% 的所需组分  $\text{Ph}_2\text{MeSiCl}$ ，仅仅小量，即 0.07wt% 作为副产物的  $\text{PhMeSiCl}_2$ 。

#### 实施例 2 - 共偶合方法

[0028] 在这一实施例中，苯基氯化镁/二乙醚/氯代苯/甲基三氯硅烷/苯基甲基二氯硅烷 ( $\text{PhMgCl}/\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}/\text{MeSiCl}_3/\text{PhMeSiCl}_2$ ) 的偶合比率为 1/4/3/1.3/0.38。这一实施例中所使用的  $\text{MeSiCl}_3$  和格氏溶液 ( $\text{PhMgCl}/\text{Et}_2\text{O}$ ) 是在厂房设备内制备的组合物。格氏溶液的摩尔比率为 1/4 的  $\text{PhMgCl}/\text{Et}_2\text{O}$ ，其中  $\text{PhMgCl}$  的浓度为 2mol/L。这一格氏溶液含有两相，液相和沉降在底部的固相。在这一实施例中同时使用液相和固相。将约 250ml 格氏溶液通过泵转移到 500ml 滴液漏斗中。所使用的格氏溶液的用量为约 0.500mol  $\text{PhMgCl}$  和 2.000mol  $\text{Et}_2\text{O}$  的当量。然后，添加 99.41g (0.67mol)  $\text{MeSiCl}_3$ 、36.32g (0.19mol)  $\text{PhMeSiCl}_2$  和 168.75g (1.499mol)  $\text{PhCl}$  到 1000ml 圆底烧瓶中。

[0029] 将滴液漏斗与氮气源相连，以提供用于该体系的情性氛围并置于含有磁搅拌器的 500ml 三颈圆底烧瓶上。向 500ml 三颈圆底烧瓶中引入格氏溶液并搅拌。将格氏溶液从 500ml 三颈圆底烧瓶泵送到反应器内。在约 10 分钟的时间段内添加格氏溶液。溶液变为暗橙褐色，但在整个工序中保持可流动的状态。所达到的最大放热温度为 67℃。当终止搅拌时，几乎立即开始固体沉降。使反应混合物冷却，然后将其转移到标记的样品罐内。测定质量百分回收率为约 94.11%。

[0030] 反应混合物的气相色谱 (GC) 分析表明，它含有约 2.9wt% 的所需组分  $\text{Ph}_2\text{MeSiCl}$ ，和约 29.7wt%  $\text{PhMeSiCl}_2$ 。在这一共偶合方法中，

PhMeSiCl<sub>2</sub>/ Ph<sub>2</sub>MeSiCl 的重量比为 0.1。

### 实施例 3 - 直接偶合方法

[0031] 在这一实施例中, 苯基氯化镁/二乙醚/氯代苯/苯基甲基二氯硅烷 (PhMgCl/ Et<sub>2</sub>O/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl/PhMeSiCl<sub>2</sub>) 的偶合比为 1/4/3/1.1。这一实施例中所使用的 MeSiCl<sub>3</sub> 和格氏溶液 (PhMgCl/ Et<sub>2</sub>O) 是在厂房设备内制备的组合物。格氏溶液的摩尔比率为 1/4 的 PhMgCl/ Et<sub>2</sub>O, 其中 PhMgCl 的浓度为 2mol/L。这一格氏溶液含有两相, 液相和沉降在底部的固相。在这一实施例中同时使用液相和固相。将约 250ml 格氏溶液通过泵转移到 500ml 滴液漏斗中。所使用的格氏溶液的用量为约 0.500mol PhMgCl 和 2.000mol Et<sub>2</sub>O 的当量。然后, 添加 105.127g (0.55mol) PhMeSiCl<sub>2</sub> 和 168.75g (1.499mol) PhCl 到 1000ml 圆底烧瓶中。

[0032] 将滴液漏斗与氮气源相连, 以提供用于该体系的惰性氛围并置于含有磁搅拌器的 500ml 三颈圆底烧瓶上。向 500ml 三颈圆底烧瓶中引入格氏溶液并搅拌。将格氏溶液从 500ml 三颈圆底烧瓶泵送到反应器内。在约 10.5 分钟的时间段内添加格氏溶液。溶液变为暗橙褐色, 但在整个工序中保持可流动的状态。所达到的最大放热温度为 62 °C。当终止搅拌时, 几乎立即开始固体沉降。使反应混合物冷却, 然后将其转移到标记的样品罐内。测定质量百分回收率为约 92.11%。

[0033] 反应混合物的气相色谱 (GC) 分析表明, 它含有约 12.18wt% 的所需组分 Ph<sub>2</sub>MeSiCl, 和约 3.6wt% PhMeSiCl<sub>2</sub>。在这一直接偶合方法中, PhMeSiCl<sub>2</sub>/ Ph<sub>2</sub>MeSiCl 的重量比为 3.4。

[0034] 本领域的技术人员会意识到下述事实: 通过 PhMgCl 和 MeSiCl<sub>3</sub> 的正常偶合反应, 或者通过 PhMgCl 与 MeSiCl<sub>3</sub> 和 PhMeSiCl<sub>2</sub> 的共偶合反应, 或者通过 PhMgCl 与 PhMeSiCl<sub>2</sub> 的直接偶合反应, 既难以且不容易获得 Ph<sub>2</sub>MeSiCl 的增加形成。然而, 与现有技术相反, 根据本发明, 预料不到发现, 通过改变 PhMgCl/ MeSiCl<sub>3</sub> (正常偶合), 或者 PhMgCl/ MeSiCl<sub>3</sub>/PhMeSiCl<sub>2</sub> (共偶合), 或者 PhMgCl/ PhMeSiCl<sub>2</sub> (直接偶合) 之比, 可不仅改进, 而且实际增加 Ph<sub>2</sub>MeSiCl 的生产率。这是重

要的，因为它能使本领域的技术人员通过迄今为止未知的方法来增加并最大化的  $\text{Ph}_2\text{MeSiCl}$  生产，且与此同时最小化  $\text{PhMeSiCl}_2$  的生产。

[0035]可在没有脱离本发明的主要特征的情况下，对此处所述的化合物、组合物和方法中作出各种改变。此处具体地阐述的本发明的实施方案仅仅是例举且不打算作为本发明范围的限制，本发明的范围通过所附权利要求来定义。