

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 601 955**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **86 10989**
⑤1 Int Cl⁴ : C 07 F 7/12.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 25 juillet 1986.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 4 du 29 janvier 1988.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE. —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Jean-Serge Ferlut.

⑦3 Titulaire(s) : RHONE-POULENC CHIMIE. — FR.

⑦4 Mandataire(s) : Magali Le Pennec.

⑤4 Procédé de préparation d'alkyl et d'arylchlorosilane.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de prépara-
tion d'alkylchlorosilane et d'arylchlorosilane où l'on met en
présence concomitamment ou successivement un mélange de
chlorosilane et d'halogénure d'alkyle ou d'aryle avec du sodium
et en l'absence d'autre catalyseur.

FR 2 601 955 - A1

D

PROCEDE DE PREPARATION D'ALKYL ET D'ARYLCHLOROSILANE

La présente invention concerne un procédé de préparation d'intermédiaires siliciés utilisés dans la préparation de produits à activité
05 phytosanitaire ou de polymères siliciés. Elle concerne plus particulièrement un procédé de préparation d'alkyl ou d'arylchlorosilanes.

La synthèse des intermédiaires organosiliciés chlorés était connue jusqu'à ce jour selon trois types de procédé.

Le premier consistait selon le brevet allemand n° 3 331 682 à
10 mettre en présence un alcène avec un hydrogénochlorosilane en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation tel que le platine. Les chlorohydrogénosilanes sont des composés qui ne sont pas disponibles couramment sur le marché des produits chimiques et se présentent donc à un prix trop élevé pour pouvoir envisager un procédé chimique économiquement rentable à partir de tels
15 composés.

Le deuxième type de procédé connu de préparation d'inter-
médiaires organosiliciés consiste à mettre en contact selon la demande de brevet européen publiée sous le n° 148 026 un alkyllithium avec un chlorosilane. Cette réaction permet d'obtenir de bons rendements mais
20 l'industrie refuse toujours l'utilisation des dérivés du lithium pour des problèmes de sécurité du fait de l'inflammabilité spontanée de ces composés.

Le dernier procédé connu de préparation de ces intermédiaires siliciés, selon la demande de brevet japonaise n° 60222492, consiste à faire réagir un chlorure d'alkyl magnésien avec un chlorosilane dans un solvant
25 étheré. L'utilisation des solvants étherés comme pour les dérivés à base de lithium est à éviter dans l'industrie pour des raisons de sécurité.

Aussi le monde industriel est-il à la recherche depuis quelques années d'un procédé sûr de préparation d'intermédiaires organosiliciés à un prix peu élevé.

30 La présente invention a permis d'atteindre cet objectif. Elle a trait à un procédé de préparation d'alkylchlorosilanes et d'arylchlorosilane caractérisé en ce que l'on met en présence concomitamment ou successivement un mélange de chlorosilane et d'halogénure d'alkyle ou d'aryle avec du sodium et en l'absence d'autre catalyseur.

35 Il est tout à fait surprenant de constater que la réaction entre

le chlorosilane et l'halogénure d'alkyle ou d'aryle ait lieu en l'absence de catalyseur. En effet cette réaction est décrite dans la demande de brevet japonaise publiée sous le n° 78/18 545 en présence de quantités très importantes d'éther couronne (3 moles d'éther couronne pour 0,5 mole de chlorosilane) et les rendements annoncés sont faibles.

Les auteurs de ce brevet précisent, par ailleurs, qu'en l'absence d'éther couronne la réaction n'a pas lieu.

Le fait d'avoir pu vaincre ce préjugé technique et de pouvoir ainsi obtenir de meilleurs rendements en l'absence de catalyseurs aussi coûteux que les éthers couronnes prouve que le procédé de la présente invention n'était pas évident vis-à-vis de ce document.

Parmi les chlorosilanes pouvant être mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention on préfère utiliser les méthylchlorosilanes, les phénylchlorosilanes et les méthylphénylchlorosilanes car ce sont des produits disponibles sur le marché.

La formule générale des chlorosilanes utilisables peut être représentées par la formule (I)



dans laquelle

R1 représente un radical choisi parmi le groupe comprenant les radicaux phényl et méthyl,

R2 représente un radical choisi parmi le groupe comprenant les radicaux phényl, méthyl et chloro,

R3 représente un radical choisi parmi le groupe comprenant les radicaux méthyl, chloro et hydrogène.

Parmi l'ensemble des chlorosilanes on préfère utiliser le triméthylchlorosilane et le diméthylchlorosilane.

Parmi les halogénures d'alkyle utilisables dans le procédé de l'invention on préfère utiliser ceux dont la chaîne alkyle contient 2 à 12 atomes de carbone et parmi les halogénures d'aryle on préfère utiliser les halogénures de phényle, d'alkylphényle, d'alcoxyphényle, d'halogénophényle, d'halogénoalkylphényle, d'halogénoalcoxyphényle, de nitrophényle.

L'halogénure est de préférence un bromure ou un chlorure.

La mise en oeuvre du procédé de l'invention peut être réalisée en l'absence ou en présence d'un solvant inerte chimiquement.

Lorsque l'on opère sans solvant on opère généralement en présence d'un excès d'un des réactifs et notamment du chlorosilane.

05 Parmi les solvants pouvant être mis en oeuvre on préfère utiliser un solvant présentant un point d'ébullition assez éloigné de celui des réactifs afin de faciliter leur séparation en fin de réaction.

Pour répondre à ces contraintes et aux exigences de sécurité le choix des solvants a été limité aux hydrocarbures aromatiques, alicycliques ou
10 aliphatiques. On préfère parmi ceux-ci utiliser les hydrocarbures alicycliques et notamment la tétraline et la décaline.

Pour une meilleure mise en oeuvre de l'invention on préfère utiliser un rapport molaire du chlorosilane à l'halogénure d'alkyle ou d'aryle compris entre 2 et 5 lorsque l'on opère sans solvant, et d'environ la
15 stoechiométrie lorsque la réaction est réalisée avec un solvant.

Le sodium est avantageusement utilisé selon un rapport molaire calculé par rapport à l'halogénure d'alkyle ou d'aryle d'environ 2. Il est, au choix, injecté sous forme liquide dans le milieu réactionnel composé de l'halogénure d'alkyle ou d'aryle, du chlorosilane et éventuellement du
20 solvant, ou selon une deuxième possibilité introduit dans le solvant à une température supérieure au point de fusion du sodium, refroidit, puis on introduit le mélange chlorosilane, halogénure d'alkyle ou d'aryle.

La température réactionnelle est avantageusement comprise entre 20 et 120°C et de préférence entre 60 et 85°C.

25 Le temps de réaction peut varier largement mais une durée réactionnelle comprise entre 2 et 10 h semble suffisante. La durée sera simplement adaptée par l'homme de l'art aux conditions réactionnelles.

Les produits issus de la réaction sont utilisés comme intermédiaires de synthèse dans l'industrie phytosanitaire ou celle des
30 polymères (brevet européen n° 29 993 et 148 026).

L'invention sera plus complètement décrite à l'aide des exemples suivants qui ne doivent pas être considérés comme limitatifs de l'invention.

EXEMPLESExemple 1 : synthèse du butyldiméthylchlorosilane

Dans un réacteur de 125 ml, on charge 0,2 mole de chlorure de butyle, 0,4 mole de diméthylchlorosilane. Au reflux du mélange (65°C), on injecte en 40 mn 9,8 g de sodium. Après 5 h de réaction, le rendement en butyldiméthylchlorosilane est de 67 %, les rendements étant respectivement de 77 % par rapport au chlorobutane et de 62 % par rapport au diméthylchlorosilane transformé.

10

Exemple 2 : synthèse de butyldiméthylchlorosilane

Dans un réacteur de 125 ml, on charge 25 g de tétraline, 0,2 mole de chlorobutane, 0,2 mole de diméthylchlorosilane. A 65°C, on ajoute goutte à goutte 9,5 g de sodium fondu en 1 h 30. Après 4 h 30 de réaction, le rendement en butyldiméthylchlorosilane est de 72 %, les rendements étant de 75 % par rapport au chlorobutane et de 80 % par rapport au diméthylchlorosilane transformé.

15

Exemple 3 : synthèse de diphényldiméthylsilane

Dans un réacteur de 500 cm³, on charge 100 g de decane, 1 mole de sodium. On chauffe sous azote et agitation jusqu'à 100°C. Puis en 2 h 15, on introduit 0,5 mole de bromobenzène et 0,26 mole de diméthylchlorosilane dans 30 g de decane. Après 3 h 30 de réaction, le diphényldiméthylsilane est obtenu avec un rendement de 85 %.

20

Exemple 4 à 8

On procède de la même manière qu'à l'exemple 3 en introduisant

- 42 g de décaline
- 10,60 g de sodium

On chauffe sous azote à 110°C sous forte agitation (1500 t/mn).

30 On refroidit puis on introduit en 1 h 40 mn :

- 13,9 g (0,15 mole) de chlorobutane
- 20,4 g (0,158 mole) de diméthylchlorosilane

On maintient la température entre 45 et 130°C pendant 4 h 30. On

obtient :

35

<u>essai</u>	<u>température</u>	<u>rendement/Me₂SiCl₂</u> <u>transformé</u>	<u>rendement/</u> <u>produit</u> <u>introduit</u>
4	130	63	53
05 5	110	75	70
6	85	77	72
7	60	74	70
8	45	79	73

10 Exemple 9 et 10

On procède à une introduction différente des réactifs. Dans l'exemple 9, on introduit un mélange de 0,34 mole de diméthylchlorosilane et de chlorobutane sur du sodium ayant subi le même traitement qu'à l'exemple 4 ou sur du sodium (0,67 atome gramme pour 42 g de décaline) introduit sous forme liquide dans un mélange de 0,34 mole de méthylchlorosilane et de chlorobutane (exemple 10).

La température de réaction est de 75°C et le temps de réaction de 4 h 30 mn :

<u>essai</u>	<u>rendement/Me₂SiCl₂</u> <u>transformé</u>	<u>rendement/</u> <u>produit introduit</u>
20 9	78	73
10	80	71

Exemples 11 à 17

25 Ces exemples servent à illustrer le choix du solvant :

Mode opératoire A

Injection en 1 h 30 d'un mélange de 0,5 mole de chlorobutane et de 0,525 mole de diméthylchlorosilane dans 50 g de solvant dans un mélange (100 g de solvant et 1,05 atome gramme de sodium maintenu à 105°C).

30 Mode opératoire B

Injection en 2 h de 1,05 atome gramme de sodium liquide dans un mélange de 0,5 mole de chlorobutane et 0,525 mole de diméthylchlorosilane dans 65 g de solvant. La température de réaction est de 75°C.

<u>essai</u>	<u>mode</u> <u>opératoire</u>	<u>solvant</u>	<u>rendement/</u> <u>produit</u> <u>transformé</u>	<u>rendement/</u> <u>produit</u> <u>introduit</u>	
	11	A	décane	56	56
05	12	A	dodécane	58	61
	13	A	toluène	67	67
	14	A	décaline	76	70
	15	B	tétraline	80	72
	16	B	méthylcyclohexane	68	60
10	17	B	anisole	68	57

15

20

25

30

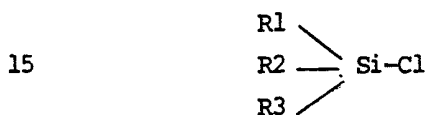
35

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'alkylchlorosilane et d'arylchlorosilane caractérisé en ce que l'on met en présence concomita-
05 ou successivement un mélange de chlorosilane et d'halogénure d'alkyle ou d'aryle avec du sodium et en l'absence d'autre catalyseur.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les chlorosilanes sont choisis parmi les méthylchlorosilanes, les
10 phénylchlorosilanes et les méthylphénylchlorosilanes.

3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que les chlorosilanes répondent à la formule générale (I)



dans laquelle

R1 représente un radical choisi parmi le groupe comprenant les radicaux phényl et méthyl

20 R2 représente un élément choisi parmi le groupe comprenant les radicaux phényl, méthyl et chloro

R3 représente un radical choisi parmi le groupe comprenant les radicaux hydrogène, méthyl, chloro.

4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que les
25 chlorosilanes sont choisis de préférence parmi le triméthylchlorosilane et le diméthylchlorosilane.

5. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les halogénures d'alkyle ou d'aryle sont choisis parmi les halogénures d'alkyle dont la chaîne alkyle contient 2 à 12 atomes de carbone et parmi les
30 halogénures d'alkylphényl, de phényle, d'halogénoalcoxyphényle, d'halogénophényle, de nitrophényle, d'alcoxyphényle.

6. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la mise en contact de l'halogénure d'alkyle ou d'aryle et du chlorosilane se fait dans un solvant choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques.