РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 829 256**(13) **C1**

(51) МПК
C07F 17/02 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C07F 17/02 (2024.08)

(21)(22) Заявка: **2023118922, 17.07.2023**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.07.2023

Дата регистрации:
30.10.2024

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **17.07.2023**

(45) Опубликовано: **30.10.2024** Бюл. № 31

Адрес для переписки:
400040, г. Волгоград, ул. Качалова, 63/2, Корниловой Марии Михайловне

(72) Автор(ы):
Соколов Фёдор Павлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Общество с ограниченной ответственностью "Институт по проектированию производств органического синтеза" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **MARR G. et al. Organometallic Derivatives. Part I. Heteroannularly Substituted Trimethylsilylferrocenes, J. Chem. Soc., 1970, 1789-1792. ABRI A., Synthesis, Spectra Characterization, Electrochemical Behavior of Silyl Derivatives of Ferrocene, Journal of the Chinese Chemical Society, 2015, v. 62, p. 273-279. CUNNINGHAM JR. A.F. et al.** (см. прод.)

(54) Способ получения гетероаннулярных 1,1' бис-(триорганосилил)ферроценов

(57) Реферат:

Изобретение относится к области гетероаннулярных дизамещенных производных ферроцена, а именно к способу получения гетероаннулярных дизамещенных три (органосилил)ферроценов. Способ включает взаимодействие 1,1'-дилитий-ферроцена с триалкилхлорсиланами в инертном растворителе с последующим выделением целевых продуктов. При этом в качестве инертных растворителей используют низкокипящие углеводороды, смеси углеводородных растворителей, в качестве триалкилхлорсиланов используют триметилхлорсилан, метилдиэтилхлорсилан или триэтилхлорсилан, дозировку триалкилхлорсиланов ведут при температуре 10-15°C. Способ позволяет повысить выход триалкилсилилферроценов при уменьшении энергоемкости процесса. 4 пр.

(56) (продолжение):
Fridel-Crafts Acetylation of Bis(trimethylsilyl)- and Bis(tributylstannyl)ferrocene: Implications on the Mechanisms of Acylation and Proton Exchange of Ferrocene Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 1991, v. 113, no. 13, p. 4864-4870. PERUCHA A.S. et al. Comparison of Doubly Lithiated, Magnesiated, and Zincated Ferrocenes: [Fe(η5-C5H4)2]2Zn2(tmeda)2, the First Example of a [1.1]Ferrocenophane with Bridging First-Row Transition Metal Atoms, Organometallics, 2008, v. 27, no. 23, p. 6170-6177. US 3060215 A, 23.10.1962. RU 2496781 C1, 27.10.2013.

RU 2829256 C1

RU 2829256 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 829 256**(13) **C1**

(51) Int. Cl.
C07F 17/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C07F 17/02 (2024.08)

(21)(22) Application: **2023118922, 17.07.2023**

(24) Effective date for property rights:
17.07.2023

Registration date:
30.10.2024

Priority:
(22) Date of filing: **17.07.2023**

(45) Date of publication: **30.10.2024** Bull. № **31**

Mail address:
400040, g. Volgograd, ul. Kachalova, 63/2, Kornilovoj Marii Mikhajlovne

(72) Inventor(s):
Sokolov Fedor Pavlovich (RU)

(73) Proprietor(s):
Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu "Institut po proektirovaniyu proizvodstv organicheskogo sinteza" (RU)

(54) METHOD OF PRODUCING HETEROANNULAR 1,1' BIS-(TRIORGANOSILYL)FERROCENES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to heteroannular disubstituted ferrocene derivatives, specifically to a method of producing heteroannular disubstituted tri (organosilyl) ferrocenes. Method involves reaction of 1,1'-dilithium-ferrocene with trialkylchlorosilanes in an inert solvent, followed by extraction of desired products. Low-boiling hydrocarbons, mixtures of hydrocarbon solvents are used as inert solvents, trimethylchlorosilane, methyldiethylchlorosilane or triethylchlorosilane are used as trialkylchlorosilanes, dosage of trialkylchlorosilanes is carried out at temperature of 10-15 °C.

EFFECT: method increases output of trialkylsilyl ferrocenes while reducing power consumption of the process.

1 cl, 4 ex

RU 2829256 C1

RU 2829256 C1

Изобретение относится к области гетероаннулярных дизамещенных производных ферроцена, которые нашли широкое применение в качестве высокотемпературных стабилизаторов полимерных материалов, присадок к моторным маслам и дизельным топливам, катализаторов горения твердых ракетных топлив. Это, как правило, жидкие низколетучие продукты, имеющие низкие температуры стеклования, что важно для использования в составах полимерных связующих. Кроме того, органосилильные производные ферроцена проявляют также пластифицирующие свойства.

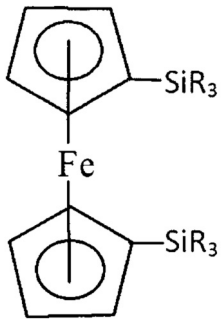
Известны способы получение органосилилферроценов либо по реакции металлирования соответствующих органосилилпроизводных циклопентадиена с последующей обработкой хлористым железом, либо по реакции металлирования ферроцена с последующей обработкой органогалоидсиланами.

Известен способ получения органосилилферроценов, изложенный в авторском свидетельстве СССР № 280487, заключающийся в использовании циклопентадиенилсилильных производных, в которых металлирование соответствующего силилциклопентадиена осуществляют щелочным металлом в среде растворителя с последующей обработкой промежуточного металлорганического соединения безводным хлористым железом (А.С. СССР №280478, МПК C07F 15/03, опубл. 1973).

К существенным недостаткам известного способа можно отнести низкий выход целевых продуктов - 16-70%, многостадийность и пожароопасность процесса.

Известно, что 1,1'бис-(триорганосилил)ферроцен может быть получен взаимодействием 1,1'-дилитийферроцена с триметилхлорсиланом в петролейном эфире с общим выходом около 49% (Marr G., White T.M.J. Chem.Soc. c. 1970, 1798).

Предлагаемое изобретение относится к способам получения симметричных дизамещенных 1,1'бис-(триорганосилил)ферроценов, в частности к способу получения гетероаннулярных 1,1'бис-(триорганосилил)ферроценов формулы



, где R - углеводородный радикал типа C_nH_{2n+1}

Наиболее близким к предлагаемому способу, выбранному в качестве прототипа, является способ, изложенный в патенте США № 3060215, где получают симметричные 1,1'-бис-(триорганосилил)ферроцены металлированием силилциклопентадиенов бутиллитием с последующей обработкой промежуточных литийпроизводных триметилсилилциклопентадиена безводным хлористым железом (см. описание к пат. США № 3060215, МПК C07F 17/00, 1962 г.), при этом, в качестве исходных продуктов применяются циклопентадиенилалкилсиланы, которые подвергаются взаимодействию со щелочным металлом с последующей обработкой хлористым железом.

Так 1,1'-бис(триметилсилил)ферроцен с 50% выходом получают из циклопентадиенилтриметилсилана и раствора н-бутиллития в низкокипящем петролейном эфире с дальнейшей обработкой безводным хлоридом железа(II), суспензированном в бензоле.

Метод многостадиен и сопровождается побочными процессами, приводящими к

снижению выхода целевых продуктов.

Задачей и техническим результатом предлагаемого изобретения является повышение выхода триалкилсилилферроценов при уменьшении энергоемкости процесса. Повышение выхода триалкилсилилферроценов - достигается применением в качестве исходных компонентов реакции гетероаннулярного 1,1'-дилитийферроцена и триалкилхлорсиланов.

По сравнению с прототипом предлагаемый способ исключает опасную стадию металлирования циклопентадиена щелочными металлами, а также необходимость получения и выделения промежуточных продуктов. Существенным преимуществом предлагаемого способа является использование в качестве основного вида сырья ферроцена - доступного и дешевого продукта вместо неустойчивого соединения - циклопентадиена.

Чистота получаемых продуктов достигается путем сочетания точных рабочих условий, в частности, в отношении температуры, концентрации и количества реагентов.

Технический результат достигается тем, что 1,1'-дилитийферроцен подвергают взаимодействию с триалкилхлорсиланами в инертном растворителе с последующим выделением целевых продуктов. В качестве инертных растворителей используют низкокипящие углеводороды, смеси углеводородных растворителей. Особенностью способа является то, что к предварительно приготовленной суспензии 1,1'-дилитийферроцена в растворителе дозируют триалкилхлорсилан при температуре 10-15°С.

В предлагаемом способе синтез 1,1'бис-(триорганосилил)ферроценов проводится в объемном реакторе. В атмосфере инертного газа загружают предварительно приготовленную суспензию 1,1'-дилитийферроцена в растворителе. Затем при перемешивании, поддерживая температуру 10-15°С ведут дозировку соответствующего триалкилхлорсилана. После окончания дозировки перемешивание продолжают 6-7 часов. Затем реакционную массу отделяют от хлористого лития, растворитель отгоняют при атмосферном давлении и остаток перегоняют в вакууме.

Далее изложены примеры осуществления синтеза.

Пример 1. Получение 1,1'бис-(триметилсилил)ферроцена

Реакцию проводят в четырехгорлом реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и приспособлением для подачи инертного газа. В реактор, предварительно продутый азотом, загружают 500 мл суспензии 1,1'-дилитийферроцена в гептане (масса 1,1'-дилитийферроцена 30 г - 0,15 моль). Затем содержимое ректора охлаждают и при температуре 10-15°С ведут дозировку 37,2 г - 0,34 моль 99%-ного триметилхлорсилана. После окончания дозировки проводят выдержку при той же температуре в течение 7 часов, хлористый литий отделяют фильтрованием. Отгоняют растворитель при атмосферном давлении, остаток перегоняют в вакууме. Собирают фракцию, кипящую при температуре 100-115°С и остаточном давлении 1-1,5 мм рт.ст.

Выход 1,1'бис-(триметилсилил)ферроцена составил 45 г (90% от теоретического). n_d^{25}=1,5430, d_4^{25}=1,08 г/см^3, содержание железа 17,03% (вычислено 16,97%).

Литературные данные:

$t_{кип}$=87,2°С/0.06 мм рт.ст.;

d_4^{25}=1,081 г/см^3;

n_d^{25}=l,5437.

Пример 2. В реактор в токе инертного газа загружают суспензию 1,1'-

дилитийферроцена в петролейном эфире. Состав эфира - гексан - 65%, изогексаны - 30%, пентан, гептан, октан - остальное. Масса 1,1'-дилитийферроцена в суспензии - 25 г (0,126 моль). Суспензию охлаждают и, поддерживая температуру 10-15°С, ведут дозировку 31 г (0,286 моль) триметилхлорсилана. Проводят выдержку при той же температуре в течение 7 часов, после чего отделяют образовавшийся хлористый литий, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Получают 36,5 г (88% от теоретического выхода) 1,1'-бис-(триметилсилил)ферроцена с показателями: n_d^{25}=1,5440, d_4^{25}=1,082 г/см^3, содержание железа 17,02%.

Пример 3. Получение 1,1'бис-(метилдиэтилсилил)ферроцена проводят по методике, описанной в примере 1, используя вместо триметилхлорсилана метилдиэтилхлорсилан. Загружают 500 мл суспензии 1,1'-дилитийферроцена в гептане (содержит 30 г - 0,15 моль 1,1'-дилитийферроцена), при охлаждении 10-15°С проводят дозировку 42 г - 0,308 моль метилдиэтилхлорсилана с последующей выдержкой. Образовавшийся хлористый литий отделяют, отгоняют растворитель. Из остатка вакуумной перегонкой выделяют фракцию с температурой кипения 120-128°С при 1-1,5 мм рт.ст. в количестве 53 г. Выход 1,1'-бис-(метилдиэтилсилил)ферроцена 91% с показателями: n_d^{20}=1,5335, d_4^{20}=1,008 г/см^3, содержание железа 14,55%, вычислено 14,50%.

Литературные данные:

n_d^{20}=1,5339;

d_4^{20}=1,0081 г/см^3.

Пример 4. Получение 1,1'бис-(триэтилсилил)ферроцена проводят по методике, описанной в примере 1, используя вместо триметилхлорсилана триэтилхлорсилан. К суспензии 1,1'-дилитийферроцена в петролейном эфире, содержащей 25 г - 0,126 моль 1,1'-дилитийферроцена, при охлаждении до температуры 10-15 дозируют 38,5 г - 0,256 моль триэтилхлорсилана. Образовавшийся хлористый литий отделяют, растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Выделяют 46 г 1,1'бис-(триэтилсилил) ферроцена с температурой кипения 145-148°С/1-1,5 мм рт.ст. (выход 88% от теоретического) с показателями: n_d^{20}=1,5485, d_4^{20}=1,08г/см^3, содержание железа 13,8%, вычислено 13,52%.

Литературные данные:

n_d^{20}=1,5400;

d_4^{20}=1,078 г/см^3.

(57) Формула изобретения

Способ получения гетероаннулярных дизамещенных три(органосилил)ферроценов, включающий взаимодействие 1,1'-дилитий-ферроцена с триалкилхлорсиланами в инертном растворителе с последующим выделением целевых продуктов, при этом в качестве инертных растворителей используют низкокипящие углеводороды, смеси углеводородных растворителей, в качестве триалкилхлорсиланов используют триметилхлорсилан, метилдиэтилхлорсилан или триэтилхлорсилан, при этом дозировку триалкилхлорсиланов ведут при температуре 10-15°С.