

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 090**

51 Int. Cl.:

C07F 7/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2006 E 11154994 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 2325192**

54 Título: **Proceso para la preparación de dihaluros de dialquilestaño**

30 Prioridad:

12.07.2005 EP 05076591
04.10.2005 US 723592 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.01.2014

73 Titular/es:

PMC ORGANOMETALLIX, INC. (100.0%)
1288 Route 73 South, Suite 401
Mt. Laurel NJ 08054, US

72 Inventor/es:

BOELE, MAARTEEN;
DEELMAN, BERTH JAN;
VAN KOTEN, GERARD y
WAGNER, ERIKA

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 440 090 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la preparación de dihaluros de dialquilestaño

5 **Campo de la invención**

La presente invención comprende un proceso para la producción de dihaluros de dialquilestaño a partir de trihaluros de monoalquilestaño. Los trihaluros de monoalquilestaño, a modo de ejemplo, tricloruros de monoalquilestaño $R\text{SnCl}_3$ (siendo R igual a C_nH_{2n+1}), particularmente tricloruro de metil-, butil- y octilestaño son industrialmente importantes como intermedios para estabilizadores de PVC, productos químicos para recubrimiento de vidrio y catalizadores. Se ha descubierto una nueva ruta para producir trihaluros de monoalquilestaño con $n \geq 2$. El método utiliza el alqueno correspondiente, dihaluro de estaño y haluro de hidrógeno como materias primas y un complejo de metal de transición como el catalizador. La reacción transcurre suavemente y de forma selectiva en condiciones moderadas. Los trihaluros de monoalquilestaño, ya sean aislados del medio de reacción o procedentes de otra fuente, se hace reaccionar con estaño metálico para conseguir una mezcla de dihaluro de estaño y dihaluros de dialquilestaño.

La técnica anterior y el problema técnico

Los tricloruros de monoalquilestaño y dicloruros de dialquilestaño se preparan actualmente mediante procesos multietapa. En estos procesos, los tricloruros de monoalquilestaño y dicloruros de dialquilestaño se forman como una mezcla por desproporción del compuesto de tetraalquilestaño correspondiente $R_4\text{Sn}$ con SnCl_4 . El compuesto de tetraalquilestaño se prepara haciendo reaccionar trialquilaluminio o reactivos de alquil-Grignard con SnCl_4 . Esta ruta experimenta costes de materia prima bastante altos. Además, la composición de producto depende de la longitud de la cadena de alquilo y las condiciones de reacción y, por lo tanto, es poco ajustable a la demanda actual. Puede requerirse fraccionamiento por destilación pero resulta imposible en la práctica para cadenas de alquilo superior ($n = 8$ o mayor). Por lo tanto, los métodos alternativos para la producción selectiva de tricloruros de monoalquilestaño y dicloruros de dialquilestaño son altamente deseables.

Los métodos alternativos para preparar dicloruros de dialquilestaño incluyen la dialquilación selectiva de tetrahaluro de estaño usando reactivos de alquilaluminio (véanse los documentos de patente GB 923179 y DE 1157617) o la reacción de cloruro orgánico con estaño metálico. Esta última reacción normalmente requiere un catalizador, por ejemplo magnesio, cobre (véase el documento US 3.085.102) o triamida hexametilfosfórica (HMPT, véanse los documentos US 4.049.689, 4.044.035). Los bajos rendimientos para cloruros de alquilo superior y las grandes cantidades de catalizador necesarias hacen a estos métodos generalmente poco atractivos desde un punto de vista comercial.

Se sabe que la reacción de SnCl_4 con compuestos de eterato de trialquilaluminio $R_3\text{Al}(\text{OR}')_2$ / amida $R_3\text{Al}(\text{NR}'_3)$ o alcoholatos $R_2\text{Al}(\text{OR}')$ permite la formación de $R\text{SnCl}_3$. Análogamente, las mezclas de tricloruros de monoalquilestaño y dicloruros de dialquilestaño se han preparado en una etapa a partir de SnCl_4 , usando $R_3\text{Al}$ y un exceso de éter. Esto se describe en las siguientes patentes US 3.894.066, US 3.994.944 y solicitud de patente US 2004/0133022A1. El inconveniente de estos procedimientos es el exceso de alquilaluminios a menudo requeridos para conseguir buenos rendimientos.

El documento EP 1 225 177 describe un proceso para la producción de trihaluros de monoalquilestaño de fórmula $R\text{SnX}_3$, en la que R = alquilo o cicloalquilo y X = Cl, Br o I, que implica una reacción de redistribución entre tetraorganoestaños, haluros de triorganoestaño o haluros de diorganoestaño y tetrahaluros de estaño, comprendiendo dicho proceso poner en contacto tetra- ($R_4\text{Sn}$), tri- ($R_3\text{SnX}$) o haluros de diorganoestaño ($R_2\text{SnX}_2$) con SnX_4 para dar dichos trihaluros de monoorganoestaño en presencia de al menos un complejo de metal de transición, comprendiendo dicho complejo al menos un metal de transición M, seleccionado entre el Grupo VIII de la Tabla periódica de los elementos, al menos un ligando monodentado o un ligando bidentado, L, L' o L'' y opcionalmente uno o más aniones, X, de un ácido orgánico o inorgánico, como un catalizador o precursor de catalizador. Esta reacción aún requiere la producción de tetraorganoestaños iniciales, haluros de triorganoestaño o haluros de diorganoestaño a partir de tetrahaluro de estaño y experimenta la formación de dihaluro de estaño como subproducto.

Una ruta alternativa para obtener tricloruros de monoalquilestaño es la reacción del haluro de alquilo correspondiente con SnCl_2 usando un catalizador. Los catalizadores útiles son haluros de fosfonio, aminas o fosfinas, disulfuros, Se(II) o sales de metales del grupo 1-3, (por ejemplo, LiCl o MgCl_2) o Mg metálico con I_2 . Estas reacciones generalmente requieren altas temperaturas. Esto se describe en las siguientes patentes US 3.519.667, US 3.340.283, CA 1069129, GB 1.146.435, US 4.046.791. Se descubrió que los compuestos de trialquilantimonio eran eficaces como catalizadores en el caso de tribromuros de alquilestaño, pero la ausencia de reactividad para los tricloruros de alquilestaño y la toxicidad de los catalizadores de trialquilantimonio hacen a esta ruta menos útil (E. J. Bulten, J. Organomet. Chem. 1975, 97, 167).

Se ha informado de la reacción de α -olefinas con estannano SnH_4 usando un catalizador de radicales libres (por

ejemplo, peróxidos de alquilo y naftenato de cobalto). Las condiciones criogénicas y bajos rendimientos hacen a este procedimiento poco atractivo desde un punto de vista industrial. Se ha descrito en el documento GB 1.255.859. Se ha descrito que la adición de alquenos no activados a HSnX_3 produciendo RSnX_3 ocurre por un mecanismo similar, pero esto produce los trihaluros de monoalquilestaño sustituidos secundarios con pobres rendimientos. Se ha descrito en el documento US 3.607.893. Se sabe que las hidrostanilaciones ocurren cuando los hidruros de trialquilestaño se hacen reaccionar con sustratos que contienen múltiples enlaces en condiciones radicalarias. También existen ejemplos donde los complejos de rodio y paladio se aplican satisfactoriamente para catalizar la adición de hidruros de trialquilestaño a alquinos y alquenos para dar compuestos de tetraorganoestaño mixtos (M. Lautens, W. Klute, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996, 35, 442 y las referencias en el mismo).

La preparación de compuestos de organoestaño directamente a partir de SnCl_2 (o, como alternativa, Sn metálico), HCl y el alqueno correspondiente representa una ruta alternativa atractiva para los tricloruros de monoalquilestaño. Sus ventajas principales radican en el bajo coste de la materia prima y la capacidad de producir el cloruro de alquilestaño deseado selectivamente en una etapa. Se ha informado anteriormente de esta reacción para sustratos que contienen carbonilo $\alpha\beta$ -insaturado donde ocurre sin un catalizador en condiciones moderadas. La funcionalidad carbonilo actúa como un grupo de activación para la conversión en estos sustratos. Se han producido tanto los trihaluros de monoorganoestaño como los dihaluros de diorganoestaño o mezclas de los mismos. Se ha descrito en los documentos US 4.105.684, EP 0.011.280, US 4.080.362, US 4.130.573, J. W. Burley, P. Hope, R. E. Hutton, C. J. Groenenboom, J. Organomet. Chem. 1979, 170, 21, US Pat 4.202.830, J. W. Burley, P. Hope, A. G. Mack, J. Organomet. Chem. 1984. Sin embargo, los alquenos inactivados no son reactivos en estas condiciones. La reacción de 1-octeno con $\text{HSnCl}_3(\text{Et}_2\text{O})_2$ de la que se ha informado solo da como resultado cantidades traza (<1%) del tricloruro de sec-octilestaño (277, 37, R. E. Hutton, J. W. Burley, J. Organomet. Chem. 1978, 156, 369). El tricloruro de *n*-octilestaño se formó con un rendimiento de hasta el 81% cuando $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]$ y una cantidad estequiométrica de 1-octeno se hicieron reaccionar con 0,5 equivalentes de SnCl_4 a temperatura ambiente. Obviamente, la necesidad de grandes cantidades de reactivo de zirconio hace a esta ruta industrialmente menos atractiva (V. G. Kumar Das, O. Ghee Chee, J. Organomet. Chem. 1987, 321, 335).

Se ha descubierto un nuevo proceso para la preparación directa y selectiva de trihaluros de monoalquilestaño a partir del alqueno inactivado correspondiente (por ejemplo, 1-octeno), haluro estannoso (por ejemplo, SnCl_2) y haluro de hidrógeno (por ejemplo, HCl) en una sola etapa de reacción en presencia de un complejo de metal de transición como catalizador. La reacción transcurre selectivamente, siendo alqueno isomerizado el único producto secundario significativo. Los dihaluros de dialquilestaño se producen después a partir de los trihaluros de monoalquilestaño.

Breve descripción de la invención

La presente invención comprende un proceso para la producción de dihaluros de dialquilestaño de fórmula R_2SnHal_2 a partir de trihaluros de monoalquilestaño de fórmula RSnHal_3 , en la que R = alquilo o cicloalquilo y Hal = Cl, Br o I, comprendiendo dicho proceso poner en contacto trihaluros de monoalquilestaño RSnHal_3 y Sn metálico, opcionalmente aislando después los dihaluros de dialquilestaño R_2SnHal_2 del medio.

Los trihaluros de monoalquilestaño de fórmula RSnHal_3 , en la que R = alquilo o cicloalquilo y Hal = Cl, Br o I, pueden producirse por un proceso que comprende poner en contacto alqueno, haluro estannoso y haluro de hidrógeno en presencia de al menos un complejo de metal de transición como un catalizador o precursor de catalizador; opcionalmente aislando después los trihaluros de monoalquilestaño del medio. En una realización preferida de la invención, dicho complejo comprende al menos un metal de transición M, al menos un ligando monodentado o un ligando bidentado, L o L', y opcionalmente uno o más aniones, X, que se definen como (i) la base conjugada de un ácido orgánico o inorgánico, (ii) un hidruro o (iii) un fragmento de hidrocarbilo. En otra realización preferida de la invención, dicho complejo es una sal de metal de transición que consiste en un metal de transición M; y opcionalmente uno o más aniones, X, que se definen como la base conjugada de un ácido orgánico o inorgánico y opcionalmente uno o más cationes de metal alcalino.

Ventajosamente, M se selecciona entre el Grupo VIII de la Tabla periódica de los elementos. La reacción puede realizarse con o sin un disolvente.

La reacción transcurre selectivamente, el único producto secundario significativo son los isómeros de alqueno resultantes de la isomerización del alqueno de partida. El alqueno se aplica actualmente en exceso respecto a los otros reactivos. El haluro de hidrógeno ácido puede emplearse como gas o en solución. La reacción transcurre suavemente a temperatura ambiente o superior. Puede usarse una multitud de disolventes orgánicos, en particular disolventes como alcoholes, éteres y disolventes aromáticos y alifáticos apolares y mezclas de los mismos. Pequeñas cantidades de agua no alteran la reacción.

La invención comprende un proceso para preparar dihaluros de dialquilestaño. Los trihaluros de monoalquilestaño (i) ya sean aislados del medio de reacción anterior o (ii) procedentes de otra fuente, se hacen reaccionar con estaño metálico para conseguir una mezcla de dihaluro de estaño y dihaluros de dialquilestaño. Opcionalmente, en la opción (i) el estaño metálico puede añadirse durante la reacción al trihaluro de monoalquilestaño. De esta manera, el dihaluro de estaño formado puede consumirse para producir trihaluro de monoalquilestaño.

Los trihaluros de monoalquilestaño, dihaluros de dialquilestaño y mezclas de los mismos, preparados de acuerdo con el proceso anterior indicado en este documento, son útiles como intermedios para estabilizadores de PVC, productos químicos para recubrimiento de vidrio y catalizadores.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de dihaluro de dialquilestaño de fórmula R_2SnHal_2 a partir de trihaluros de monoalquilestaño de fórmula R_3SnHal_3 , en la que $R =$ alquilo o cicloalquilo y $Hal = Cl, Br$ o I , comprendiendo dicho proceso poner en contacto trihaluros de monoalquilestaño R_3SnHal_3 y Sn metálico, opcionalmente aislando después los dihaluros de dialquilestaño R_2SnHal_2 del medio.

Los trihaluros de monoalquilestaño de fórmula R_3SnHal_3 , en la que $R =$ alquilo o cicloalquilo y $Hal = Cl, Br$ o I , pueden producirse mediante un proceso que comprende poner en contacto el alqueno o cicloalqueno correspondiente, haluro estannoso $SnHal_2$, haluro de hidrógeno $HHal$ y, opcionalmente, Sn metálico, en presencia de al menos un catalizador basado en metal de transición, aislando posteriormente los trihaluros de monoalquilestaño del medio.

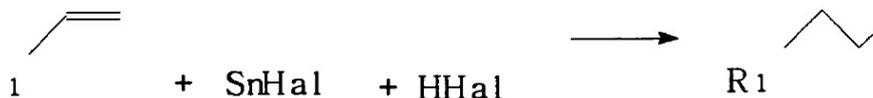
Ventajosamente, R es un alquilo, lineal o ramificado, en el intervalo C2-C20 y preferiblemente está seleccionado entre C2, C3, C4, C5, C6, C7 y C8.

Respecto a los trihaluros de monoalquilestaño, en una realización específica Hal es cloruro. Esto significa que el haluro estannoso es $SnCl_2$ y el haluro de hidrógeno es HCl . En la fórmula R_3SnHal_3 el grupo R preferiblemente se define como alquilo (lineal o ramificado) o cicloalquilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente se usan *n*-butilo, butilo, *n*-hexilo, hexilo, *n*-octilo y octilo.

Respecto al alqueno (en ocasiones denominado olefina), puede describirse, a modo de ejemplo, como la siguiente fórmula:



y la siguiente ruta de reacción (ec. 1):



(ec. 1)

en la que R_1 es H o se define como un alquilo (lineal, ramificado o sustituido) que tiene de 1 a 18 átomos de carbono.

El alqueno, pero también el cicloalqueno, tiene ventajosamente de 2 a 20 átomos de carbono. En una realización específica, el alqueno también puede describirse como $R_1(R_2)C=C(R_3)(R_4)$, siendo R_1-R_4 cualquier grupo alquilo (ramificado, lineal o sustituido) o hidrógeno, estando R_1, R_2, R_3 y/o R_4 unidos opcionalmente a cualquiera de los otros grupos R , por ejemplo estando R_1 o R_2 unidos a R_3 o R_4 o estando R_1 unido a R_2 , y variando el número de átomos de carbono en R_1-R_4 de 0 a 18.

La olefina puede contener funciones y/o sustituyentes. Ventajosamente, este hidrocarburo tiene de 4 a 8 átomos de carbono. Tanto 1-buteno como 1-octeno son especialmente pertinentes para producir organoestaños industrialmente importantes.

Respecto al haluro estannoso, éste puede ser $SnHal_2$ o cualquier precursor. Cabe mencionar, a modo de ejemplos, combinaciones $Sn / SnHal_4$ y $HHal / Sn$. El precursor se refiere también a combinaciones $SnHal_2 / Sn / SnHal_4$. El haluro estannoso preferiblemente es anhidro pero pueden usarse también sus complejos acuosos. El haluro estannoso $SnHal_2$ puede producirse *in situ*. De acuerdo con una realización específica, $SnHal_2$ puede estar reemplazado parcial o totalmente por una combinación $Sn / SnHal_4$ (proporción 1/1) produciendo $SnHal_2$ *in situ*.

Respecto al haluro de hidrógeno, puede ser el propio haluro de hidrógeno en forma de gas o solución en un disolvente o precursor, o cualquier combinación de los mismos. El precursor puede ser $[HN(\text{alquil})_3]Hal$, otra sal de amonio u otro aducto de base de Lewis de haluro de hidrógeno. Cuando se usa como gas el haluro de hidrógeno puede estar diluido con otro gas. En una realización preferida de la invención, el haluro de hidrógeno puede ser HCl o $[HN(C_2H_5)_3]Cl$. En otra realización preferida, Hal es cloruro, el haluro estannoso es $SnCl_2$ y el haluro de hidrógeno

es HCl.

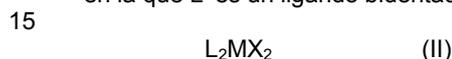
Respecto al catalizador, en su forma más amplia, el catalizador es un catalizado basado en metal de transición.

5 De acuerdo con una primera realización, dicho catalizador basado en metal de transición puede ser un complejo, comprendiendo dicho complejo al menos un metal de transición M, al menos un ligando monodentado L o un ligando bidentado L' y, opcionalmente, uno o más aniones X, definiéndose X como (i) la base conjugada de un ácido orgánico o inorgánico, (ii) un hidruro o (iii) un fragmento de hidrocarbilo.

10 Ventajosamente, el catalizador es un complejo que tiene la fórmula



en la que L' es un ligando bidentado, o



o



o



en las que L es un ligando monodentado.

Preferiblemente, el complejo es $M(PPh_3)_4$.

30 De acuerdo con una segunda realización, el catalizador basado en metal de transición puede ser una sal de metal de transición que consiste en un metal de transición M y, opcionalmente, uno o más aniones X, que se definen como la base conjugada de un ácido orgánico o inorgánico y, opcionalmente, uno o más cationes de metal alcalino.

35 Más preferiblemente, el catalizador basado en metal de transición puede ser una sal, consistiendo dicha sal en un metal de transición M, uno o más aniones X, definiéndose X como la base conjugada de un ácido orgánico o inorgánico y, opcionalmente, uno o más cationes de metal alcalino M', tales como Li^+ , Na^+ o K^+ y/o uno o más protones.

40 Ventajosamente, la sal se elige entre el grupo que consiste en MX_2 , M'_2MX_4 y H_2MX_4 . Por ejemplo, pueden emplearse $M(Hal)_2$ o K_2MX_4 .

De acuerdo con una tercera realización, el catalizador basado en metal de transición puede ser un metal de transición soportado M en su estado de oxidación de valencia nula.

45 Preferiblemente, dicho soporte es carbono.

Independientemente del tipo de catalizador basado en metal de transición usado dentro de la estructura de la presente invención, es decir, un complejo, una sal o un metal de transición soportado M, el metal de transición M que se va a usar es ventajosamente un metal del Grupo VIII (denominado también columnas 8-10) y los metales preferidos son Pt, Pd y/o Ni. Los grupos X pueden ser aniones de naturaleza orgánica y/o inorgánica, hidrógeno o un fragmento de hidrocarbilo. En las especies catalíticas que contienen dos X (a modo de ejemplo, como $L_2M(R)Cl$) los dos X pueden ser mutuamente diferentes. Se prefiere usar Cl, Br, I, acetato, triflato, tosilato, hidruro o alquilo. En una realización preferida de la invención L en la fórmula (II) o (III) se selecciona entre fosfina, alqueno, amina, piridina, sulfuro orgánico, nitrilo e imidazolin-2-ilideno. L' se selecciona entre el ligando que contiene fosfina con O o N adicional, ligandos de difosfina, dialqueno, diamina y bis(imidazolin-2-ilideno). Más en particular L es trifenilfosfina o L' = N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA) o bipyridina (opcionalmente sustituida), M es Pd o Pt y para el catalizador (I), X es Cl. En una realización específica los catalizadores se eligen entre $Pd(PPh_3)_4$ y $Pt(PPh_3)_4$.

60 **Respecto al disolvente**, en general se prefieren disolventes orgánicos, apróticos o incluso próticos, especialmente disolventes aromáticos, disolventes cloroaromáticos, alcanos, éteres y alcoholes. Se encontró que, en particular, tetrahidrofurano (THF), etanol y 1,2-dimetoxietano (DME) eran disolventes apropiados.

65 **Respecto a las condiciones operativas y las proporciones**, la reacción se realiza de forma continua o discontinua. El proceso discontinuo es el preferido. La temperatura, a modo de ejemplo, puede ser de temperatura ambiente a 200 °C. Un intervalo de 20 a 130 °C es ventajoso. Respecto a la presión, no es necesaria presión excepto para mantener el alqueno, cuando tiene un punto de ebullición bajo, y el haluro de hidrógeno en el medio de

reacción. Sin embargo, para acelerar la reacción pueden ser ventajosas presiones más elevadas. Los tiempos de reacción preferidos varían de unos pocos segundos a 48 horas. La proporción molar de olefina a SnHal₂ está dentro del intervalo 0,1/1 a 200/1, más ventajosamente 1/1 a 100/1. La proporción molar de HHal a SnHal₂ está dentro del intervalo de 0,1/1 a 100/1. La carga de catalizador (porcentaje molar de M) basado en el número de moles de SnHal₂ puede ser del 0,001 al 5%, más preferiblemente del 0,1 al 1,5%. Si se usa un disolvente, cualquier proporción es conveniente. La reacción se realiza en cualquier aparato habitual. La reacción puede comprobarse tomando muestras y realizando análisis convencionales. Los trihaluros de monoalquilestaño pueden separarse del medio de reacción por cualquier medio tal como, a modo de ejemplo, destilación, extracción con disolvente, cristalización.

Respecto al rendimiento basado en olefina:

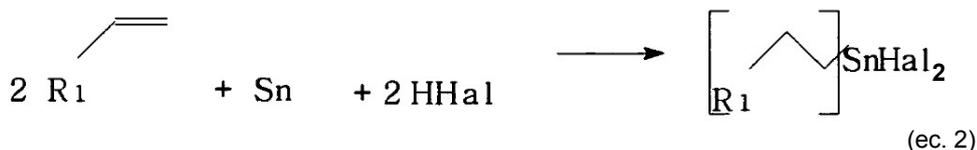
a1 es el número de moles de olefina originalmente presente al comienzo de la reacción,
 a2 es el número de moles de olefina convertidos,
 a3 es el número de moles de olefina convertidos a trihaluro de monoalquilestaño,
 el rendimiento basado en olefina se define como la proporción a3/a1 y típicamente está en el intervalo 1-80%.
 La selectividad basada en olefina se define como a3/a2 y típicamente está en el intervalo 10-80%.

Respecto al rendimiento de Sn:

b1 es el número de moles de Sn (presente como Sn, SnHal₂ o SnHal₄) al comienzo de la reacción,
 b2 es el número total de moles de Sn (presente como Sn, SnHal₂ y SnHal₄) convertido,
 b3 es el número de moles de trihaluro de monoalquilestaño producido.

La selectividad de Sn se define como la proporción b3/b2 y está en el intervalo 95-100%. El rendimiento de Sn se define como b3/b1. La conversión se define como b2/b1.

Pueden usarse también proporciones Sn / SnHal₄ > 1. Opcionalmente, puede añadirse Sn a la mezcla de reacción durante el transcurso de la reacción. En este caso, el exceso de Sn metálico da lugar a dihaluro de dialquilestaño y SnHal₂ de acuerdo con la siguiente estequiometría de reacción global:



En la ec. 2 el alqueno solo es un ejemplo, quedando claro que la ec. 2 se refiere a cualquier alqueno como se ha descrito anteriormente.



El SnHal₂ se introduce en la reacción de la ec. 1 dando otro equivalente de RSnHal₃.

Respecto a la conversión, rendimientos y selectividades:

a4 es la cantidad de olefina en moles convertida a dihaluro de dialquilestaño,
 b4 es el número de moles de dihaluro de dialquilestaño producido.

La conversión, los rendimientos y las selectividades se definen ahora como sigue:

El rendimiento de olefina se define como (a3+a4)/a1.

La selectividad de olefina se define como (a3+a4)/a2.

El rendimiento de Sn se define como (b3+b4)/b1. La conversión se define como en el caso anterior.

La selectividad de Sn se define como la proporción (b3+b4)/b2.

Finalmente, las dos reacciones de las ec. 1 y ec. 3 pueden realizarse también como dos reacciones consecutivas. En este caso el trihaluro de monoalquilestaño RSnHal₃ se produce en primer lugar. La siguiente etapa se realiza después añadiendo Sn metálico a la mezcla de reacción. El haluro estannoso que queda después del aislamiento de los productos RSnHal₃ y R₂SnHal₂ puede reciclarse a la primera etapa. Eligiendo la estequiometría Sn/RSnHal₃ puede elegirse cualquier proporción R₂SnHal₂/RSnHal₃ en la mezcla de producto.

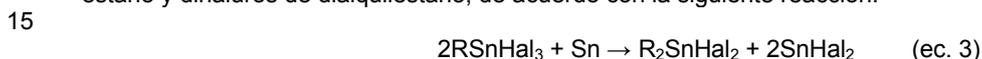
La presente invención también se refiere a un proceso para la producción de dihaluros de dialquilestaño de fórmula

R_2SnHal_2 a partir de trihaluros de monoalquilestaño de fórmula $RnSnHal_3$, en la que R = alquilo o cicloalquilo y Hal = Cl, Br o I, comprendiendo dicho proceso poner en contacto trihaluros de monoalquilestaño $RnSnHal_3$ y Sn metálico, opcionalmente después de aislar los dihaluros de dialquilestaño R_2SnHal_2 del medio.

- 5 Ventajosamente, R es un alquilo, lineal o ramificado, en el intervalo C1-C20 y preferiblemente seleccionado entre C2, C3, C4, C5, C6, C7 y C8.

En una realización preferida, los trihaluros de monoalquilestaño $RnSnHal_3$ se producen mediante el proceso descrito anteriormente.

- 10 **Respecto al proceso para preparar dihaluros de dialquilestaño a partir de estaño y trihaluros de monoalquilestaño**, los trihaluros de monoalquilestaño (i) ya sean aislados del medio de reacción anterior (ii) o procedentes de otra fuente se hacen reaccionar con estaño metálico para conseguir una mezcla de dihaluro de estaño y dihaluros de dialquilestaño, de acuerdo con la siguiente reacción:



- La reacción transcurre típicamente en el intervalo de temperatura de 20 a 150 °C, con o sin un catalizador, y puede realizarse con o sin disolvente. Si se aplica disolvente, los disolventes preferidos son disolventes alifáticos o aromáticos, orgánicos o apolares, o disolventes próticos o mezclas de los mismos. El agua tiene un efecto beneficioso sobre la reacción. Ventajosamente, el $SnCl_2$ formado puede aislarse y reciclarse, por ejemplo por extracción con agua seguido de secado, y se aplica como el material de partida para el proceso de producción de trihaluros de monoalquilestaño como se ha descrito anteriormente. Eligiendo la estequiometría $Sn/RnSnHal_3$, puede elegirse cualquier proporción $R_2SnHal_2/RnSnHal_3$ en la mezcla de producto. En otras palabras, simplemente ajustando la cantidad de Sn, pueden prepararse diferentes mezclas de trihaluros de monoalquilestaño y dihaluros de dialquilestaño.

- Particularmente, si se añade una cantidad deficitaria de Sn metálico, ocurre una conversión parcial de los trihaluros de monoalquilestaño $RnSnHal_3$ y, en consecuencia, se obtiene una mezcla que contiene tanto trihaluros de monoalquilestaño como dihaluros de dialquilestaño. En la práctica, tal mezcla "lista para usar" se usa actualmente para fabricar estabilizadores.

- Por supuesto, el proceso de la presente invención puede comprender adicionalmente una etapa de aislamiento de los dihaluros de dialquilestaño R_2SnHal_2 del medio, en particular de la mezcla de trihaluros de monoalquilestaño y dihaluros de dialquilestaño.

[Ejemplos]

40 Ejemplo 1

- Un recipiente de reacción equipado con agitación magnética se sometió a una atmósfera inerte y se cargó con 62 mg de $Pt(O)(PPh_3)_4$ y 138 mg de $HNEt_3Cl$ (1,0 mmol). Esta mezcla se suspendió después añadiendo 0,5 ml de THF, seguido de 1,0 ml de 1-octeno y 0,5 ml de una solución 0,4 M de $SnCl_2$ anhidro en THF (0,20 mmol). El recipiente se puso en un baño de aceite y se calentó a 80 °C y se agitó durante 16 horas.

- Después del enfriamiento a temperatura ambiente, la fase líquida se etiló con exceso de $EtMgCl$, y se analizó por GLC usando un patrón interno. El rendimiento es de 10,5 mg (0,031 mmol; $b_3/b_1 = 16\%$) de tricloruro de monoocstilestaño

50 Ejemplo 2

- Un recipiente de reacción equipado con agitación magnética se sometió a una atmósfera inerte y se cargó con 5,0 mg de $Pd(PPh_3)_4$. Después, se añadieron 1,0 ml de una solución 0,8 M de anhidro $SnCl_2$ en THF (0,80 mmol), seguido de 2,0 ml de 1-octeno (12,5 mmol). El recipiente se puso en un baño de aceite y se calentó a 60 °C. Posteriormente, se añadieron lentamente 1,5 ml de una solución 0,25 M de HCl en THF (0,375 mmol) y la solución de color amarillo pálido resultante se agitó durante 1 h a 60 °C. Después de la reacción, el disolvente y el exceso de 1-octeno se retiraron al vacío para producir un residuo de color naranja/rojo. Este residuo se suspendió en 3,0 ml de tolueno y la suspensión resultante se agitó vigorosamente durante varios minutos. La fase líquida se analizó por GLC después de la etilación con un exceso de $EtMgCl$. El rendimiento es de 112 mg (0,33 mmol; $b_3/b_1 = 41\%$) de tricloruro de monoocstilestaño.

60 Ejemplo 3

- Un recipiente de reacción equipado con agitación magnética se sometió a una atmósfera inerte y se cargó con 9,5 mg de $Pd(PPh_3)_4$ y 172 mg $SnCl_2$ (0,91 mmol). Después, se añadieron 4 ml de THF. El recipiente se puso en un baño de aceite y se calentó a 50 °C, mientras de burbujeaba propileno a través de la solución. Posteriormente, se

añadieron lentamente 4,0 ml de una solución 0,20 M de HCl en THF (0,80 mmol) y la solución de color amarillo pálido resultante se agitó durante 1,5 h a 50 °C burbujeando propileno a través de la solución.

Después de la reacción, se detuvo el burbujeo de propileno y el disolvente se retiró al vacío para producir un residuo de color naranja/rojo. Este residuo se suspendió en 3,0 ml de tolueno y la suspensión resultante se agitó vigorosamente durante varios minutos. La fase líquida se analizó por GLC, usando un patrón interno, después de la etilación con un exceso de EtMgCl. El rendimiento es 12,6 mg (0,047 mmol; b3/b1 = 6%) de tricloruro de monopropilestaño.

10 Ejemplo 4

En un recipiente a presión equipado con una entrada para posibilitar la purga de dinitrógeno y una barra agitadora, se pesaron 15,0 mg de Pd(PPh₃)₄. El tubo se sometió a una atmósfera inerte y posteriormente se enfrió a -10 °C. Después, se añadieron 4 ml de 1-buteno líquido, seguido de 1,0 ml de una solución 0,8 M de SnCl₂ en THF y se añadieron gota a gota 3,0 ml de una solución 0,25 M de HCl en THF. El recipiente después se selló y el baño de refrigeración se retiró. Cuando el recipiente hubo alcanzado temperatura ambiente, la purga se abrió durante unos pocos segundos para retirar el exceso de presión que se había acumulado. La mezcla posteriormente se agitó a temperatura ambiente durante 64 h.

Después de la reacción, la mezcla de reacción de color amarillo, ligeramente turbia, se transfirió a un segundo matraz. El residuo resultante se trató, se etiló y se analizó por GLC como se ha descrito para el Ejemplo 2. El análisis mostraba la formación de 45 mg de tricloruro de butilestaño (0,16 mmol; b3/b1 = 20%).

25 Ejemplo 5

Un recipiente de reacción equipado con agitación magnética se sometió a una atmósfera inerte y se cargó con 15,0 mg de Pd(PPh₃)₄ y 38 mg SnCl₂, se añadió THF (1 ml), seguido de la adición de 3,0 ml de ciclohexeno. Finalmente, se añadieron gota a gota 0,8 ml de una solución 0,20 M de HCl en THF por medio de una jeringa. Una vez completada la adición, la mezcla resultante se calentó a 60 °C y se agitó durante 24 h a esta temperatura.

Después de enfriar a temperatura ambiente, los volátiles se evaporaron a presión reducida. El residuo resultante se trató, se etiló y se analizó por GLC como se ha descrito para el Ejemplo 2. Se determinó que el rendimiento de reacción era de 4,0 mg (0,013 mmol; b3/b1 = 5%) de tricloruro de monociclohexilestaño.

35 Ejemplo 6

Un recipiente de reacción equipado con agitación magnética se sometió a una atmósfera inerte y se cargó con 1 ml de una solución en THF que contenía 4,5 mg de Pd(PPh₃)₄ y 75,1 mg de SnCl₂ (0,40 mmol). El recipiente de reacción se calentó a 50 °C, después de añadir 1,5 ml de estireno (13,1 mmol). Posteriormente, se añadieron lentamente 2,0 ml de una solución 0,20 M de HCl en THF (0,40 mmol) y la solución de color amarillo pálido resultante se agitó durante 16 h a 50 °C.

Después de la reacción, el disolvente y el exceso alqueno se retiraron al vacío para producir un residuo de color naranja/rojo. Este residuo se suspendió en 3,0 ml de tolueno y la suspensión resultante se agitó vigorosamente durante varios minutos. La fase líquida se analizó por GLC, usando un patrón interno, después de la etilación con un exceso de EtMgCl. El rendimiento es de 5,9 mg (0,018 mmol; b3/b1 = 5%) de tricloruro de mono(feniletile)estaño.

45 Ejemplo 7

Un recipiente de reacción equipado con agitación magnética se sometió a una atmósfera inerte y se cargó con 1,7 mg PdCl₂ y 634 mg de SnCl₂. Se añadió etanol (2 ml), seguido de la adición de 4,4 ml de 1-octeno. La mezcla se calentó a 50 °C y se añadieron 0,91 ml de una solución 2,75 M de HCl en etanol por medio de una jeringa. Una vez completada la adición, la mezcla de reacción se agitó durante 44 h a 50 °C.

Después de enfriar a temperatura ambiente, los volátiles se evaporaron a presión reducida. El residuo resultante se trató, se etiló y se analizó por GLC como se ha descrito para el Ejemplo 2. Se determinó que el rendimiento de reacción era de 500 mg (1,48 mmol; b3/b1 = 44%) de tricloruro de mono(octile)estaño.

60 Ejemplo 8

Un recipiente de reacción equipado con una barra de agitación magnética se cargó con 10,8 mg de Pd sobre carbono activado (10% Pd) y se puso bajo una atmósfera inerte. El catalizador se suspendió después añadiendo 2,0 ml de acetona. La mezcla se calentó hasta 50 °C y se añadieron 4,7 ml de 1-octeno. En un recipiente de reacción separado, se preparó una mezcla de 671 mg de SnCl₂, 0,66 ml de una solución 4 M de HCl en agua (2,65 mmol) y 10,5 ml de acetona, que se añadió por medio de una jeringa a la mezcla de reacción inicial. La mezcla resultante se agitó durante 20 h a 50 °C.

Después de enfriar a temperatura ambiente, los volátiles se evaporaron a presión reducida. El residuo resultante se trató como se ha descrito para el Ejemplo 2. Se calculó un rendimiento de 98 mg (0,29 mmol; $b_3/b_1 = 8\%$) de tricloruro de monooctilestaño a partir de los resultados de las mediciones de GLC.

5

Ejemplo 9

Un recipiente de reacción equipado con agitación magnética se cargó con 1,00 g de Sn en polvo (8,42 mmol) y se inertizó. Después, se añadieron 5,0 ml de tolueno, seguido de 2,55 g de monotricloruro de butilestaño (9,04 mmol). Esta mezcla se agitó a 105 °C durante 24 h.

10

Después de la reacción, la suspensión de color gris claro resultante se enfrió a temperatura ambiente y se filtró. Los sólidos restantes se extrajeron 3 veces con 5 ml de tolueno, y las fracciones orgánicas combinadas se evaporaron a sequedad. Esto dio como resultado 1,31 g de material cristalino blanco como el producto. La identificación por RMN de ^1H y ^{119}Sn , GLC (después de la etilación con EtMgCl) y p.f. confirma que el producto es dicloruro de dibutilestaño > 98% puro (4,31 mmol).

15

Ejemplo 10

Un recipiente de reacción equipado con agitación magnética se cargó con 485 mg de Sn en polvo y se puso bajo una atmósfera inerte. Después, se añadieron 4,0 ml de tolueno, seguido de 1,41 g de tricloruro de octilestaño. Esta mezcla se agitó a 105 °C durante 24 h.

20

Después de la reacción, la suspensión blanquecina resultante se enfrió a temperatura ambiente y se filtró. Los sólidos restantes se extrajeron con tolueno, y las fracciones orgánicas combinadas se evaporaron a sequedad. Esto dio como resultado 0,80 g (1,92 mmol; $(b_3+b_4)/b_1 = 47\%$) de dicloruro de dioctilestaño.

25

Ejemplo 11

Un recipiente de reacción equipado con agitación magnética se sometió a una atmósfera inerte y se cargó con 15 mg de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Después, se añadieron 238 mg de Sn en polvo, seguido de 3 ml de THF y 5,0 ml de 1-octeno. El recipiente se puso en un baño de aceite y se calentó a 50 °C. Posteriormente, se añadieron lentamente 3 ml de una solución 0,3 M de HCl en THF y la solución de color amarillo pálido resultante se agitó durante 40 horas a reflujo suave.

30

El disolvente y el exceso de 1-octeno se retiraron al vacío para producir un residuo de color naranja/rojo. Este residuo se suspendió en 3,0 ml de tolueno y la suspensión resultante se agitó vigorosamente durante varios minutos. La fase líquida se analizó por GLC después de la etilación con un exceso de EtMgCl. El rendimiento fue de 50 mg (0,12 mmol; $(b_3+b_4)/b_1 = 6\%$) de dicloruro de dioctilestaño.

35

Los trihaluros de monoalquilestaño, dihaluros de dialquilestaño y mezclas de los mismos preparados de acuerdo con los procesos descritos anteriormente en el presente documento se usan actualmente para estabilizadores de PVC, productos químicos para recubrimiento de vidrio y catalizadores.

40

45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la producción de dihaluros de dialquilestaño de fórmula R_2SnHal_2 a partir de trihaluros de monoalquilestaño de fórmula $RSnHal_3$, en la que R = alquilo o cicloalquilo y Hal = Cl, Br o I, comprendiendo dicho proceso poner en contacto trihaluros de monoalquilestaño $RSnHal_3$ y Sn metálico, opcionalmente después de aislar los dihaluros de dialquilestaño R_2SnHal_2 del medio.
- 10 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que R es un alquilo, lineal o ramificado, en el intervalo C1-C20 y preferiblemente seleccionado entre C2, C3, C4, C5, C6, C7 y C8.
- 15 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que dichos trihaluros de monoalquilestaño $RSnHal_3$ se producen por un proceso que comprende poner en contacto el alqueno o cicloalqueno correspondiente, haluro estannoso $SnHal_2$, haluro de hidrógeno $HHal$ y opcionalmente Sn metálico, en presencia de al menos un catalizador basado en metal de transición, aislando posteriormente los trihaluros de monoalquilestaño del medio.
- 20 4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3 en el que al menos dicho catalizador basado en metal de transición es un complejo, comprendiendo dicho complejo al menos un metal de transición M, al menos un ligando monodentado L o un ligando bidentado L', y opcionalmente uno o más aniones X, definiéndose X como (i) la base conjugada de un ácido orgánico o inorgánico, (ii) un hidruro o (iii) un fragmento de hidrocarbilo.
- 25 5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4 en el que el complejo se elige entre el grupo que consiste en L_2MX_2 , $[LMX_2]_2$, L_4M y $L'MX_2$.
- 30 6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5 en el que el complejo es $M(PPh_3)_4$.
- 35 7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3 en el que al menos dicho catalizador basado en metal de transición es una sal, consistiendo dicha sal en metal de transición M, uno o más aniones X, definiéndose X como la base conjugada de un ácido orgánico o inorgánico, y opcionalmente uno o más cationes de metal alcalino M', tal como Li^+ , Na^+ o K^+ , y/o uno o más protones.
- 40 8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7 en el que la sal se elige entre el grupo que consiste en MX_2 , M'_2MX_4 y H_2MX_4 .
- 45 9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8 en el que la sal es $M(Hal)_2$.
- 50 10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3 en el que al menos dicho catalizador basado en metal de transición es un metal de transición M en estado de oxidación de valencia nula soportado.
- 55 11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10 en el que el soporte es carbono.
12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11 en el que el metal de transición M es un metal del Grupo VIII y preferiblemente se selecciona entre Pt, Pd y Ni.
13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 12 en el que el haluro estannoso $SnHal_2$ se produce *in situ*.
14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 13 en el que el haluro estannoso $SnHal_2$ se reemplaza parcial o totalmente por una combinación de Sn y $SnHal_4$, preferiblemente a una proporción 1/1.
15. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 en el que la reacción se realiza en un disolvente, preferiblemente elegido entre los disolventes orgánicos, apróticos o próticos.
16. Proceso de acuerdo con la reivindicación 15 en el que el disolvente se elige entre disolventes aromáticos, cloroaromáticos, alcanos, éteres y alcoholes y es, por ejemplo, tetrahidrofurano (THF), etanol o 1,2-dimetoxietano (DME).
- 60 17. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 16 en el que Hal es cloruro, el haluro estannoso es $SnCl_2$ y el haluro de hidrógeno es HCl.
18. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 en el que la cantidad de Sn metálico se añade de forma deficitaria, comprendiendo adicionalmente dicho proceso una etapa opcional de aislamiento de los dihaluros de dialquilestaño R_2SnHal_2 del medio.