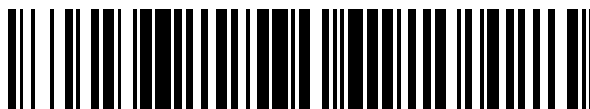


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 760 598**

51 Int. Cl.:

C07F 7/12

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.05.2016 PCT/US2016/033983**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2016 WO16191441**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2016 E 16731399 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 3303351**

54 Título: **Un proceso para la preparación de bis(clorometil)diclorosilano y bis(clorometil)(aril)clorosilano**

30 Prioridad:

27.05.2015 US 201562166724 P

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

14.05.2020

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**ZHANG, CHUNMING;
PAN, HEQI;
KLOSIN, JERZY;
FONTAINE, PHILIP y
WILSON, DAVID**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 760 598 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

Un proceso para la preparación de bis(clorometil)diclorosilano y bis(clorometil)(aril)clorosilano

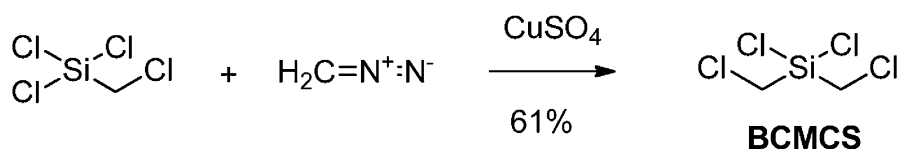
Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de bis(clorometil)diclorosilano (BCMCS) y bis(clorometil)(aril)clorosilano (BCMACS).

Antecedentes de la invención

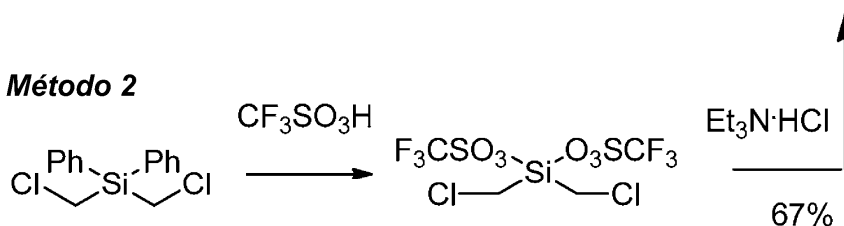
Bis(clorometil)diclorosilano (BCMCS) y bis(clorometil)(aril)clorosilano (BCMACS) son materiales de partida versátiles en la química sintética de compuestos de organosilicio, con amplias aplicaciones en los materiales de silicio y productos farmacéuticos avanzados. También son bloques de construcción clave para la preparación de catalizadores avanzados que contienen silicio para las polimerizaciones de olefinas. Desafortunadamente, no ha habido ningún método práctico para preparar estos importantes materiales. Los métodos de preparación conocidos actualmente para BCMCS incluyen los siguientes métodos mostrados a continuación:

Método 1



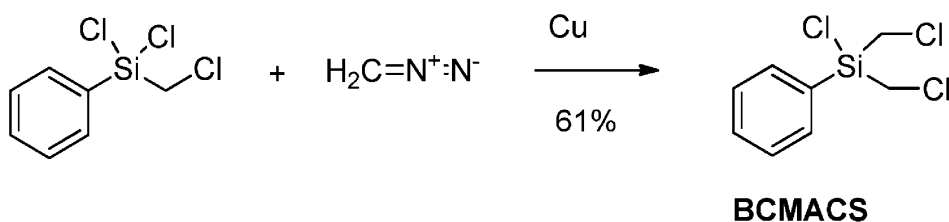
J. Med. Chem. **1995**, 38, 3789-3797

Método 2



Organometallics, **2004**, 23, 5193-5197

Los métodos de preparación conocidos actualmente para BCMACS, en el que el grupo arilo es fenilo, incluyen el siguiente método mostrado a continuación:



Chem. Ber. **1963**, 96, 1877-1880

Los métodos de preparación conocidos actualmente para BCMCS o BCMACS requieren una química peligrosa (diazometano), o utilizan ácidos fuertes caros, a la vez que generan subproductos sumamente tóxicos (benceno, en el caso de Ar = fenilo), y proporcionan rendimientos bajos.

Por lo tanto, existe la necesidad de un método mejorado y práctico para la preparación de bis(clorometil)diclorosilano y bis(clorometil)(aril)clorosilano con un rendimiento elevado y con seguridad con un coste relativamente bajo.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un proceso para la preparación de bis(clorometil)diclorosilano (BCMCS) y bis(clorometil)(aril)clorosilano (BCMACS) que comprende poner en contacto bis(clorometil)diarilsilano y uno o más compuestos de cloruro en presencia de uno o más ácidos de Lewis en un disolvente inerte y bajo una atmósfera inerte, en el que el o los compuestos de cloruro se seleccionan del grupo que consiste en cloruros de ácido,

cloroformatos, cloruros de sulfonilo, cloruro de tionilo, cloruros de hidrocarbilo, y cloruros de heterohidrocarbilo. Además se proporciona un proceso para la preparación de bis(clorometil)diclorosilano (BCMCS) que comprende poner en contacto bis(clorometil)(aril)clorosilano (BCMACS) y uno o más compuestos de cloruro en presencia de uno o más ácidos de Lewis en un disolvente inerte y bajo una atmósfera inerte, en el que el o los compuestos de cloruro se seleccionan del grupo que consiste en cloruros de ácido, cloroformatos, cloruros de sulfonilo, cloruro de tionilo, cloruros de hidrocarbilo, y cloruros de heterohidrocarbilo.

Descripción breve de los dibujos

Con el fin de ilustrar la invención, en los dibujos se muestra una forma que es ejemplar; se entiende, sin embargo, que esta invención no se limita a las disposiciones precisas e instrumentos mostrados.

La Fig. 1 es un espectro de GC del material de partida bis(clorometil)difenilsilano según los Ejemplos 1 y 2;

La Fig. 2 es un espectro de GC de bis(clorometil)(fenil)clorosilano bruto según el Ejemplo 1;

La Fig. 3 es un espectro de GC de bis(clorometil)diclorosilano según el Ejemplo 2;

La Fig. 4 es un espectro de ^1H RMN de bis(clorometil)(fenil)clorosilano bruto (CDCl_3 , 400 MHz) según el Ejemplo 1;

La Fig. 5 es un espectro de ^{13}C RMN de bis(clorometil)(fenil)clorosilano bruto (CDCl_3 , 101 MHz) según el Ejemplo 1;

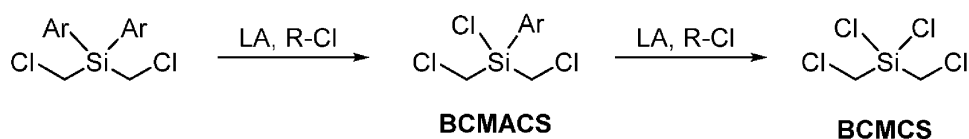
La Fig. 6 es un espectro de ^1H RMN de bis(clorometil)diclorosilano (CDCl_3 , 400 MHz) según el Ejemplo 2; y

La Fig. 7 es un espectro de ^{13}C RMN de bis(clorometil)diclorosilano (CDCl_3 , 101 MHz) según el Ejemplo 2.

Descripción detallada de la invención

En el proceso de la presente invención, se puede considerar que bis(clorometil)(aril)clorosilano (BCMACS) es un producto intermedio en el proceso de preparación de bis(clorometil)diclorosilano BCMCS a partir de bis(clorometil)diarilsilano. Por lo tanto, el proceso de la invención para preparar BCMCS puede comenzar a partir de bis(clorometil)diarilsilano o a partir de BCMACS. El proceso de la invención para preparar BCMACS se puede llevar a cabo de una manera similar partiendo de bis(clorometil)diarilsilano, con la condición de que el proceso se pare en la etapa de BCMACS, es decir, cuando se haya alcanzado el nivel deseado de conversión en BCMACS.

La presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS que comprende poner en contacto bis(clorometil)diarilsilano y uno o más compuestos de cloruro en presencia de uno o más ácidos de Lewis en un disolvente inerte y bajo una atmósfera inerte. La presente invención también proporciona un proceso para la preparación de BCMACS que comprende poner en contacto bis(clorometil)diarilsilano y uno o más compuestos de cloruro en presencia de uno o más ácidos de Lewis en un disolvente inerte y bajo una atmósfera inerte. El proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS según la presente invención se puede representar mediante lo siguiente:



en donde Ar seleccionado independientemente es un grupo arilo; R-Cl es un compuesto de cloruro; LA es un ácido de Lewis

El o los compuestos de cloruro se seleccionan del grupo que consiste en cloruros de ácido (también conocidos como cloruros de acilo), cloroformatos, cloruros de sulfonilo, cloruro de tionilo, cloruros de hidrocarbilo, y cloruros de heterohidrocarbilo. En una realización alternativa, el o los compuestos de cloruro pueden comprender una mezcla de compuestos de cloruro en la que la mezcla de compuestos de cloruro comprende compuestos de cloruro seleccionados de al menos dos miembros diferentes del grupo que consiste en cloruros de ácido, cloroformatos, cloruros de sulfonilo, cloruro de tionilo, cloruros de hidrocarbilo, y cloruros de heterohidrocarbilo.

Los cloruros de ácido preferidos tienen de uno a veinte átomos de carbono, preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, más preferiblemente de uno a siete átomos de carbono. Los cloruros de ácido preferidos se pueden seleccionar del grupo que consiste en cloruro de acetilo, cloruro de propionilo, cloruro de butanoilo, cloruro de pentanoilo, cloruro de hexanoilo, cloruro de benzoilo, cloruro de acrililo, cloruro de metacrililo, cloruro de oxalilo, cloruro de malonilo, cloruro de succinoilo, cloruro de glutaroilo, cloruro de adipilo, cloruro de pimeloilo, cloruro de dicloroacetilo, y cloruro de tricloroacetilo. Los cloruros de ácido más preferidos se pueden seleccionar del grupo que consiste en cloruro de acetilo, cloruro de propionilo, cloruro de butanoilo, cloruro de benzoilo, cloruro de acrililo, cloruro de metacrililo, cloruro de oxalilo, cloruro de malonilo, cloruro de succinoilo, y cloruro de adipilo. Los cloruros de ácido aún más preferidos se pueden seleccionar del grupo que consiste en cloruro de acetilo, cloruro de

propionilo, y cloruro de oxalilo. El cloruro de ácido más preferido es cloruro de acetilo.

Los cloroformatos preferidos tienen de uno a veinte átomos de carbono, preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, más preferiblemente de uno a siete átomos de carbono. Los cloroformatos preferidos se pueden seleccionar del grupo que consiste en cloroformato de metilo, cloroformato de etilo, cloroformato de propilo, cloroformato de isopropilo, cloroformato de butilo, cloroformato de isobutilo, etilenbis(cloroformato), cloroformato de fenilo, y cloroformato de bencilo. Los cloroformatos más preferidos se pueden seleccionar del grupo que consiste en cloroformato de metilo, cloroformato de etilo, cloroformato de propilo, cloroformato de isopropilo, cloroformato de butilo, y cloroformato de isobutilo. Los cloroformatos más preferidos se pueden seleccionar del grupo que consiste en cloroformato de metilo, cloroformato de etilo, cloroformato de propilo, y cloroformato de isopropilo.

Los cloruros de sulfonilo preferidos tienen de uno a veinte átomos de carbono, preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, más preferiblemente de uno a siete átomos de carbono. Los cloruros de sulfonilo preferidos se pueden seleccionar del grupo que consiste en cloruro de metanosulfonilo, cloruro de etanosulfonilo, cloruro de propanosulfonilo, cloruro de butanosulfonilo, cloruro de bencenosulfonilo, cloruro de toluenosulfonilo. Los cloruros de sulfonilo más preferidos se pueden seleccionar del grupo que consiste en cloruro de metanosulfonilo, cloruro de etanosulfonilo, y cloruro de toluenosulfonilo.

Los cloruros de hidrocarbilo preferidos tienen de uno a veinte átomos de carbono, preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, más preferiblemente de uno a siete átomos de carbono. Los cloruros de hidrocarbilo preferidos se pueden seleccionar del grupo que consiste en cloropropano, clorobutano, diclorometano, dicloroetano, cloroformo, tricloroetano, tetracloroetano, cloruro de alilo, cloruro de bencilo.

Los cloruros de heterohidrocarbilo preferidos tienen de uno a veinte átomos de carbono, preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, más preferiblemente de uno a siete átomos de carbono. Los cloruros de heterohidrocarbilo preferidos se pueden seleccionar del grupo que consiste en cloruro de 1-cloropiridinio, cloruro de 4-metoxibencilo, cloruro de imidazolio, 2-clorometilpiridina, 4-clorometilpiridina.

En una realización alternativa, el o los compuestos de cloruro pueden comprender una mezcla de al menos dos compuestos de cloruro seleccionados del grupo que consiste en cloruro de acetilo, cloruro de propionilo, cloroformato de metilo, cloroformato de etilo, cloruro de metanosulfonilo, cloruro de etanosulfonilo, cloruro de toluenosulfonilo, diclorometano, cloroformo, 2-clorometilpiridina, cloruro de 4-metoxibencilo, y cloruro de tionilo.

El término "grupo arilo" se define como en el Libro de Oro de la IUPAC (IUPAC: Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, <http://goldbook.iupac.org/A00464.html>), es decir, grupos derivados de hidrocarburos aromáticos monocíclicos y policíclicos mediante eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono del anillo. Los grupos arilo de bis(clorometil)diarilsilano y bis(clorometil)(aril)clorosilano seleccionados independientemente pueden ser cualquier grupo arilo adecuado que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 6 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente 6 a 8 átomos de carbono. En una realización, los grupos arilo son diferentes entre sí. En otra realización, los grupos arilo son iguales. Preferiblemente, los grupos arilo se seleccionan independientemente del grupo que consiste en fenilo, tolilo, xililo, mesitilo, naftilo, bifenilo, antraceno; más preferiblemente, los grupos arilo se seleccionan del grupo que consiste en fenilo, tolilo, xililo; más preferiblemente, al menos un grupo arilo es fenilo, aún más preferiblemente uno de los grupos arilo es fenilo. En la realización más preferida, el bis(clorometil)diarilsilano es bis(clorometil)difenilsilano y el bis(clorometil)(aril)clorosilano es bis(clorometil)(fenil)clorosilano.

El o los ácidos de Lewis pueden ser cualquier ácido de Lewis; preferiblemente, el o los ácidos de Lewis comprenden cloruro. El o los ácidos de Lewis pueden comprender una mezcla de ácidos de Lewis. Preferiblemente, el o los ácidos de Lewis se pueden seleccionar del grupo que consiste en cloruro de boro, cloruro de aluminio, cloruro de zinc, cloruro de magnesio, cloruro de circonio, cloruro de hafnio, y cloruro de titanio. Más preferiblemente, el ácido de Lewis es cloruro de aluminio.

El disolvente inerte puede ser cualquier disolvente; por ejemplo, el disolvente inerte puede ser uno o más disolventes de hidrocarburo o disolventes de hidrocarburo clorado. En una realización alternativa, el o los disolventes de hidrocarburo se seleccionan del grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos saturados. En otra realización alternativa, el o los disolventes de hidrocarburo se seleccionan del grupo que consiste en pentano, hexano, heptano, y octano. En otra realización alternativa, el o los disolventes de hidrocarburo se seleccionan del grupo que consiste en isoparafinas. Tal o tales disolventes de hidrocarburo pueden tener un punto de ebullición en el intervalo de 20 a 200 °C. En una realización alternativa, el o los disolventes de hidrocarburo clorado se seleccionan del grupo que consiste en diclorometano, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno, dicloroetano, tricloroetano, tetracloroetano, y tetracloroetileno.

En el proceso inventivo para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, la atmósfera inerte se puede proporcionar, por ejemplo, purgando con un gas inerte. Tales gases inertes incluyen, pero sin limitación, gas nitrógeno y/o argón.

En el proceso inventivo para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, la proporción del al menos un compuesto de cloruro respecto del bis(clorometil)diarilsilano puede oscilar de 1:100 a 100:1, preferiblemente de 1:10 a 50:1, más preferiblemente de 1:1 a 20:1, incluso más preferiblemente de 1,5:1 a 10:1, todavía más preferiblemente de 2:1 a 5:1.

El proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS según la presente invención se puede llevar a cabo a una temperatura de proceso en el intervalo de -80 °C a 100 °C. En una realización, el proceso se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de -30 °C a 50 °C. En una realización alternativa, el proceso se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de -20 °C a 40 °C. En una realización alternativa, el proceso se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de -10 °C a 40 °C. En una realización alternativa, el proceso se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de -10 °C a 35 °C. En una realización alternativa, el proceso se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de -10 °C a 10 °C. En una realización alternativa, el proceso se puede llevar a cabo por etapas con respecto a la temperatura, en el que el proceso se lleva a cabo en un primer intervalo de temperatura inicial y después opcionalmente en al menos un intervalo de temperatura adicional. Preferiblemente, el primer intervalo de temperatura inicial es inferior que el al menos un intervalo de temperatura adicional. Preferiblemente, la temperatura inicial está en el intervalo de -20 °C a 20 °C, más preferiblemente de -10 °C a 10 °C, incluso más preferiblemente en o cerca de 0 °C, es decir, a la temperatura de un baño de hielo. Preferiblemente, la temperatura de al menos parte del proceso se consigue con el uso de un baño de hielo. Preferiblemente, la al menos una temperatura adicional está en el intervalo de 0 °C a 40 °C. Los intervalos de temperatura preferidos, que incluyen primero intervalos de temperatura iniciales e intervalos de temperatura adicionales opcionales incluyen de -30 °C a 50 °C, -20 °C a 40 °C, -10 °C a 40 °C, -10 °C a 35 °C, -20 °C a 20 °C, -10 °C a 10 °C, -5 °C a 5 °C, en o cerca de 0 °C, es decir, a la temperatura de un baño de hielo, 10 °C a 40 °C, 15 °C a 35 °C, 20 °C a 25 °C, 25 °C a 30 °C, 30 °C a 35 °C.

Según la presente invención, se proporciona un proceso por el cual se puede seleccionar la preparación de BCMCS o BCMACS mediante la elección de las condiciones de reacción. La preparación de BCMACS se puede favorecer empleando una proporción inferior del al menos un compuesto de cloruro respecto del bis(clorometil)diarilsilano, preferiblemente en un intervalo de 1:10 a 3:1, más preferiblemente en un intervalo de 1:1,1 a 2,5:1, lo más preferiblemente en un intervalo de 1:1,1 a 1,5:1, mientras la preparación de BCMCS se puede favorecer empleando una proporción mayor del al menos un compuesto de cloruro respecto del bis(clorometil)diarilsilano, preferiblemente en un intervalo de 1:1 a 10:1, más preferiblemente en un intervalo de 1,5:1 a 5:1, lo más preferiblemente en un intervalo de 2:1 a 2,5:1. La preparación de BCMACS se puede favorecer mediante la selección de un intervalo de temperatura inferior para llevar a cabo el proceso. Sin desear limitarse por una creencia, se cree que llevar a cabo el proceso en un primer intervalo de temperatura inferior inicial permite que el primer grupo arilo se sustituya por cloruro para proporcionar BCMACS a una velocidad de forma que se dé una buena conversión en BCMACS sin que se dé una conversión adicional sustancial en BCMCS, mientras llevar a cabo adicionalmente el proceso a un intervalo de temperatura mayor opcional da como resultado una conversión de BCMACS en BCMCS.

El proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS según la presente invención puede producir BCMCS y/o BCMACS con un rendimiento elevado, por ejemplo, al menos un rendimiento del 80%, o al menos un rendimiento del 90%. En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS según cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque el proceso produce BCMCS y/o BCMACS con rendimientos iguales o menores del 100%; o en una alternativa, iguales o menores del 95%. Los rendimientos se basan en los moles de los reactivos.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque uno o más compuestos de cloruro se seleccionan del grupo que consiste en cloruros de ácido, cloroformatos, cloruros de sulfonilo, y cloruro de tionilo.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque el o los compuestos de cloruro se seleccionan del grupo que consiste en cloruros de hidrocarbilo y cloruros de heterohidrocarbilo.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque el o los compuestos de cloruro se seleccionan del grupo que consiste en cloruro de acetilo, cloruro de propionilo y cloruro de oxalilo.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque el o los compuestos de cloruro se seleccionan del grupo que consiste en cloroformiato de metilo, cloroformiato de etilo, cloroformiato de bencilo, y cloroformiato de isobutilo.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque el o los cloruros de ácido son cloruro de acetilo.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque el o los ácidos de Lewis se seleccionan del grupo que consiste en cloruro de boro, cloruro de aluminio, cloruro de zinc, cloruro de

magnesio, cloruro de circonio, cloruro de hafnio, y cloruro de titanio.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque el ácido de Lewis es cloruro de aluminio.

- 5 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque el disolvente inerte es uno o más disolventes de hidrocarburo.

- 10 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque el o los disolventes de hidrocarburo se seleccionan del grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos saturados.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque el o los disolventes de hidrocarburo se seleccionan del grupo que consiste en pentano, hexano, heptano, y octano.

- 15 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque el o los disolventes de hidrocarburo se seleccionan del grupo que consiste en isoparafinas.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque el o los disolventes de hidrocarburo tienen un punto de ebullición de 20 a 200 °C.

- 20 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque la atmósfera inerte se proporciona purgando con un gas inerte.

- 25 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque la atmósfera inerte se proporciona reduciendo la presión a un valor de 0,13332 Pa a 13332,2 Pa (0,001 Torr a 100 Torr), preferiblemente de 0,13332 Pa a 1333,2 Pa (0,001 Torr a 10 Torr), más preferiblemente de 0,13332 Pa a 133,32 Pa (0,001 Torr a 1,0 Torr), lo más preferiblemente de 0,13332 Pa a 13,332 Pa (0,001 Torr a 0,1 Torr), y sustancialmente restableciendo la presión rellenando con un gas inerte. Preferiblemente, el proceso de reducir y restablecer la presión se puede llevar a cabo al menos una vez, preferiblemente de una a cuatro veces.

- 30 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque el gas inerte es gas nitrógeno y/o argón.

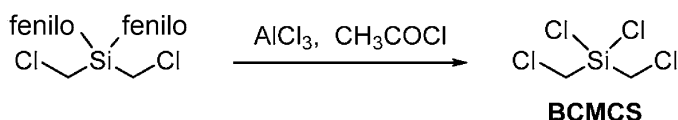
- 35 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque el proceso comprende además calentar la mezcla de reacción a una temperatura de -30 °C a 100 °C.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque la reacción se da a una temperatura de -10 °C a 50 °C.

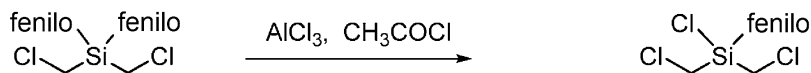
- 40 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque la reacción se da a una temperatura de 0 °C a 30 °C.

- 45 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, en el que el rendimiento de BCMCS y/o BCMACS basado en la cantidad molar del bis(clorometil)diarilsilano usado es del 50% o más, preferiblemente 75% o más, más preferiblemente 90% o más.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de BCMCS, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque el proceso comprende poner en contacto bis(clorometil)difenilsilano, cloruro de acetilo, y cloruro de aluminio, como se representa:



En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de bis(clorometil)(fenil)clorosilano, de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque el proceso comprende poner en contacto bis(clorometil)difenilsilano, cloruro de acetilo, y cloruro de aluminio, como se representa:



Bis(clorometil)(fenil)clorosilano

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la invención. Los ejemplos de la presente invención demuestran que el proceso para la preparación de BCMCS y/o BCMACS según la presente invención puede producir BCMCS y/o BCMACS con seguridad y con un coste bajo, a la vez que se proporciona un rendimiento elevado.

Ejemplo Inventivo 1

El Ejemplo Inventivo 1 se preparó según el siguiente procedimiento. Un matraz de fondo redondo de tres bocas y de 1 L equipado con un agitador de hélice, un termómetro, y una capa de nitrógeno se cargó con AlCl_3 (33,5 g, 250 mmol) y hexano anhidro (450 mL). La mezcla de reacción se enfrió hasta o cerca de 0°C en un baño de hielo, y se añadió bis(clorometil)difenilsilano (28,1 g, 100 mmol) a 0°C , seguido de adición de cloruro de acetilo (18 mL, 250 mmol) en hexano (50 mL) en un baño de hielo. La mezcla de reacción se dejó con agitación en un baño de hielo durante 4 h. Se tomó una muestra para el análisis de ^1H RMN, que indicó la formación del intermedio $(\text{ClCH}_2)_2\text{Si}(\text{Ph})\text{Cl}$ como único producto. La mezcla de reacción se calentó hasta la temperatura ambiente y se agitó hasta que todo el $(\text{ClCH}_2)_2\text{Si}(\text{Ph})\text{Cl}$ se convirtió en el producto deseado $(\text{ClCH}_2)_2\text{SiCl}_2$ (durante la noche). La mezcla de reacción resultante se filtró bajo una atmósfera de nitrógeno. La torta húmeda se lavó con hexano seco (100 mL). La concentración del filtrado a presión reducida proporcionó el producto deseado, $(\text{ClCH}_2)_2\text{SiCl}_2$, 17,5 g (rendimiento del 88%).

Ejemplo Inventivo 2

El Ejemplo Inventivo 2 se preparó según el siguiente procedimiento. Un matraz de fondo redondo de 3 bocas y de 2 L equipado con un agitador de hélice, un termómetro, y una capa de nitrógeno se cargó con AlCl_3 (105,5 g, 791,2 mmol) y hexano anhidro (900 mL). El matraz de reacción se enfrió en un baño de agua fría y se añadió bis(clorometil)difenilsilano (89,02 g, 316,5 mmol) a 20°C . Tras la finalización de la adición de bis(clorometil)difenilsilano (20 min), se añadió cloruro de acetilo (56,2 mL, 791,2 mmol) por medio de una bomba de jeringa a lo largo de 3 horas a 20°C . La mezcla de reacción se agitó a $20\text{--}25^\circ\text{C}$ durante la noche, y después se calentó hasta $30\text{--}35^\circ\text{C}$ hasta que la reacción se completó (3 horas) tal como se monitorizó mediante ^1H RMN. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró bajo una atmósfera de nitrógeno. El sólido se lavó con hexano (3 x 100 mL). El filtrado se concentró con un rotavapor a presión reducida para proporcionar el producto deseado, $(\text{ClCH}_2)_2\text{SiCl}_2$, 56,46 g (rendimiento del 90%).

Métodos de Ensayo

Los métodos de ensayo incluyen la resonancia magnética nuclear (RMN) y la cromatografía de gases (GC). Se registraron los espectros de RMN en un espectrómetro Bruker 400 (FT 400 MHz, ^1H ; 101 MHz, ^{13}C).

La cromatografía de gases se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases AGILENT 7890A con un automuestreador mediante el uso de las siguientes condiciones:

Columna:	15 m x 0,32 mm x 0,25 μm DB-5 Temperatura de la Columna $100 - 320^\circ\text{C}$
Inyector:	Proporción 50 : 1 con/sin división; Caudal de división 95,074 mL/min 320°C
Detector:	Ionización por Llama 300°C
Programa del horno:	100°C durante 2 min, después $30^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 320°C durante 3 min; Tiempo de funcionamiento 13 min
Inyección:	1 μL

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de bis(clorometil)diclorosilano que comprende hacer reaccionar bis(clorometil)diarilsilano y uno o más compuestos de cloruro en presencia de uno o más ácidos de Lewis en un disolvente inerte y bajo una atmósfera inerte, en el que el o los compuestos de cloruro se seleccionan del grupo que consiste en cloruros de ácido, cloroformatos, cloruros de sulfonilo, cloruro de tionilo, cloruros de hidrocarbilo, y cloruros de heterohidrocarbilo.
2. Un proceso para la preparación de bis(clorometil)(aril)clorosilano que comprende hacer reaccionar bis(clorometil)diarilsilano y uno o más compuestos de cloruro en presencia de uno o más ácidos de Lewis en un disolvente inerte y bajo una atmósfera inerte, en el que el o los compuestos de cloruro se seleccionan del grupo que consiste en cloruros de ácido, cloroformatos, cloruros de sulfonilo, cloruro de tionilo, cloruros de hidrocarbilo, y cloruros de heterohidrocarbilo.
3. Un proceso para la preparación de bis(clorometil)diclorosilano que comprende hacer reaccionar bis(clorometil)(aril)clorosilano y uno o más compuestos de cloruro en presencia de uno o más ácidos de Lewis en un disolvente inerte y bajo una atmósfera inerte, en el que el o los compuestos de cloruro se seleccionan del grupo que consiste en cloruros de ácido, cloroformatos, cloruros de sulfonilo, cloruro de tionilo, cloruros de hidrocarbilo, y cloruros de heterohidrocarbilo.
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los grupos arilo se seleccionan independientemente del grupo que consiste en fenilo, tolilo, xililo, mesitilo, naftilo, bifenilo, antracenilo.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos un grupo arilo es fenilo, o todos los grupos arilo son fenilo.
6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el o los compuestos de cloruro se seleccionan del grupo que consiste en cloruro de acetilo, cloruro de propionilo, cloruro de butanoilo, cloruro de pentanoilo, cloruro de hexanoilo, cloruro de benzoilo, cloruro de acrililo, cloruro de metacrililo, cloruro de oxalilo, cloruro de malonilo, cloruro de succinoilo, cloruro de glutarilo, cloruro de adipilo, cloruro de pimeloilo, cloruro de dicloroacetilo, cloruro de tricloroacetilo, cloroformiato de metilo, cloroformiato de etilo, cloroformiato de propilo, cloroformiato de isopropilo, cloroformiato de butilo, cloroformiato de isobutilo, etilenbis(cloroformiato), cloroformiato de fenilo, cloroformiato de bencilo, cloruro de metanosulfonilo, cloruro de etanosulfonilo, cloruro de propanosulfonilo, cloruro de butanosulfonilo, cloruro de bencenosulfonilo, cloruro de toluenosulfonilo, cloropropano, clorobutano, diclorometano, dicloroetano, cloroformo, tricloroetano, tetracloroetano, cloruro de alilo, cloruro de bencilo, cloruro de 1-cloropiridinio, cloruro de 4-metoxibencilo, cloruro de imidazolio, 2-clorometilpiridina, y 4-clorometilpiridina.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el o los ácidos de Lewis se seleccionan del grupo que consiste en cloruro de boro, cloruro de aluminio, cloruro de zinc, cloruro de magnesio, cloruro de circonio, cloruro de hafnio, y cloruro de titanio.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el disolvente inerte es uno o más disolventes de hidrocarburo.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el o los disolventes de hidrocarburo se seleccionan del grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos saturados e isoparafinas.
10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el o los disolventes de hidrocarburo se seleccionan del grupo que consiste en pentano, hexano, heptano, octano, o el o los disolventes de hidrocarburo son disolventes de hidrocarburo clorados seleccionados del grupo que consiste en diclorometano, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno, dicloroetano, tricloroetano, tetracloroetano, y tetracloroetileno.
11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura oscila de -30 °C a 50 °C, o de -10 °C a 10 °C.
12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura de al menos parte del proceso se lleva a cabo a una temperatura inferior a la temperatura ambiente.
13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el proceso se lleva a cabo a un primer intervalo de temperatura inicial y a al menos un intervalo de temperatura adicional, en el que el primer intervalo de temperatura es inferior que el al menos un intervalo de temperatura adicional.
14. El proceso de la reivindicación 13, en el que el primer intervalo de temperatura está en el intervalo de -10 °C a 10 °C, y el al menos un intervalo de temperatura adicional se selecciona del grupo de intervalos de temperatura seleccionados de 10 °C a 40 °C, 15 °C a 35 °C, 20 °C a 25 °C, 25 °C a 30 °C, y 30 °C a 35 °C.

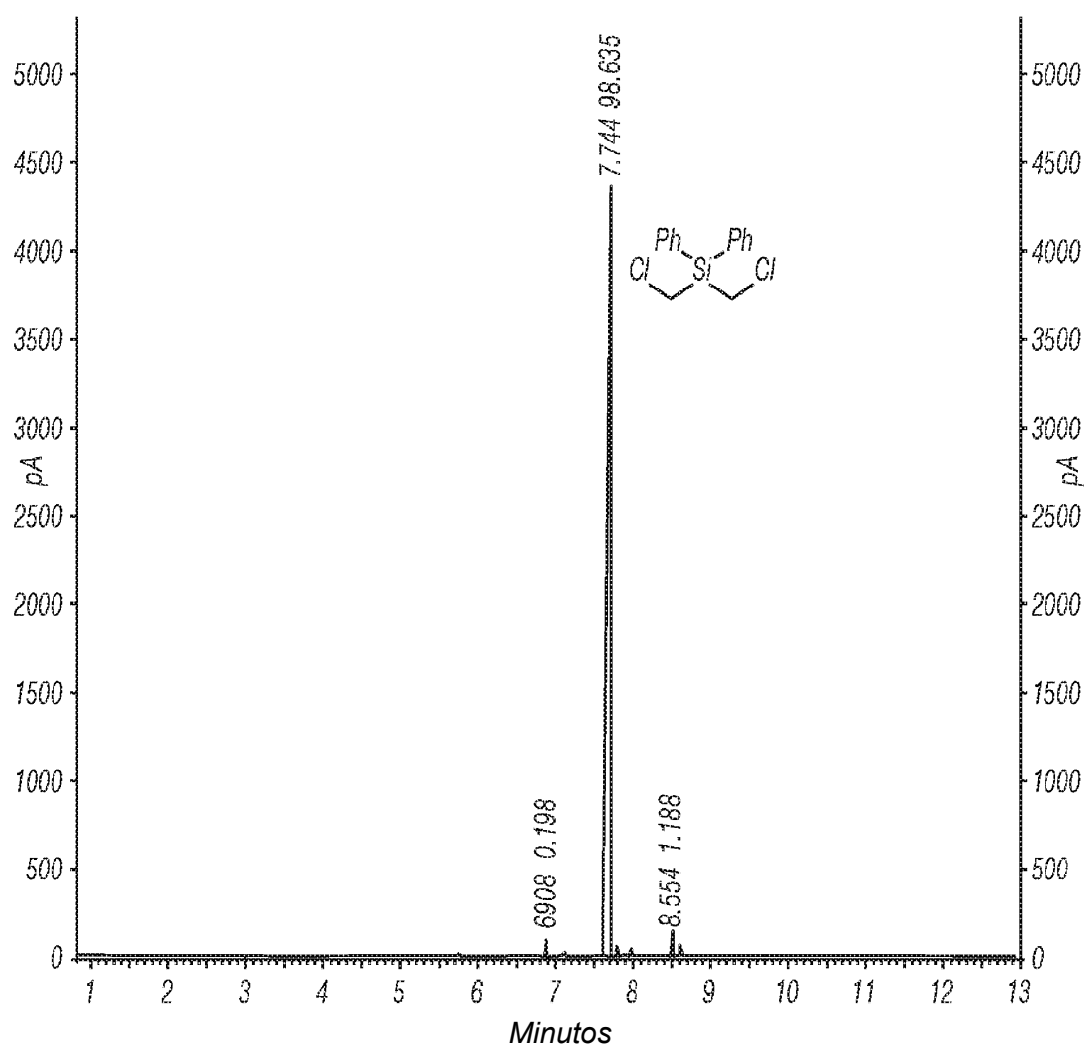


FIG. 1

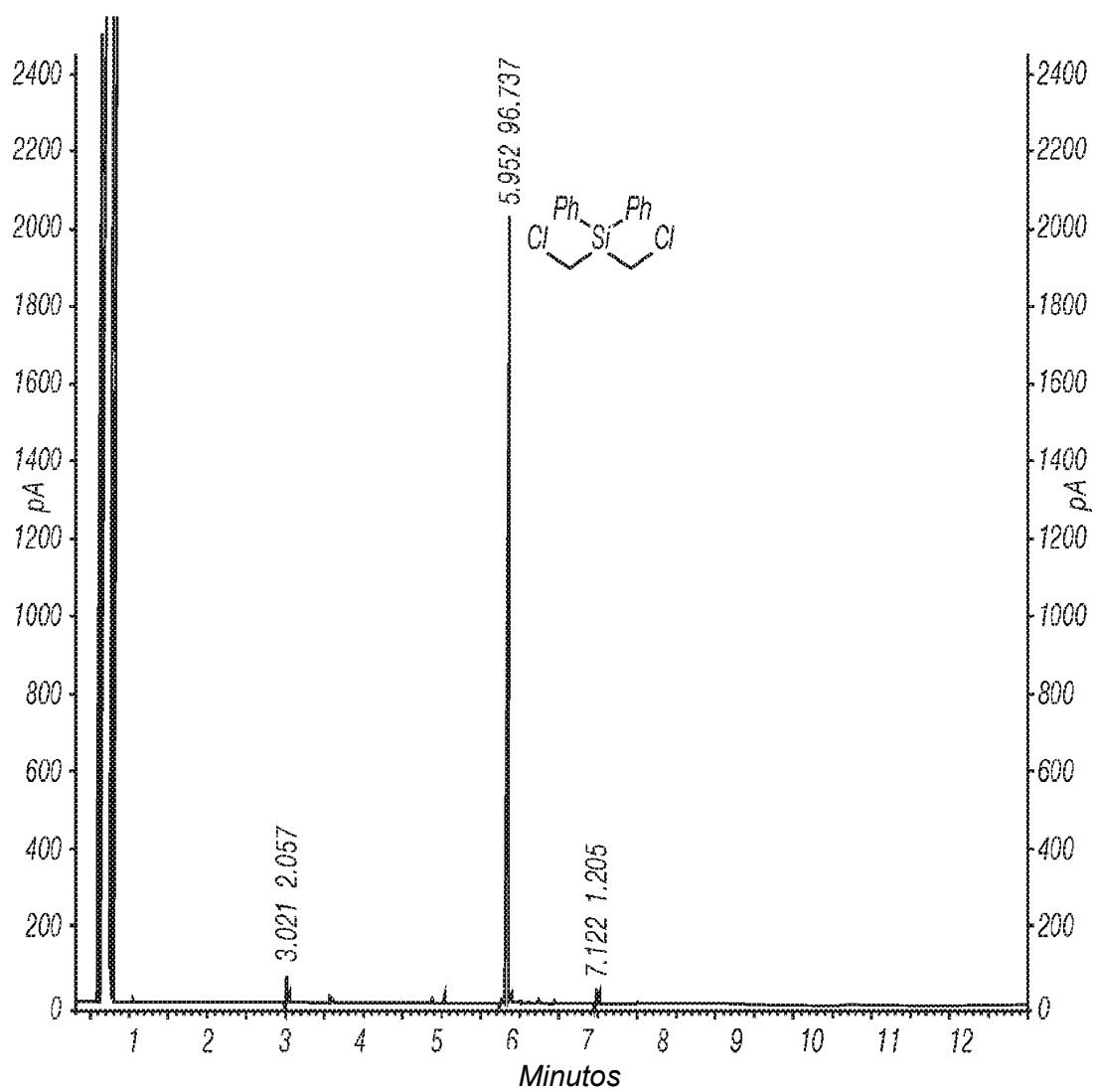


FIG. 2

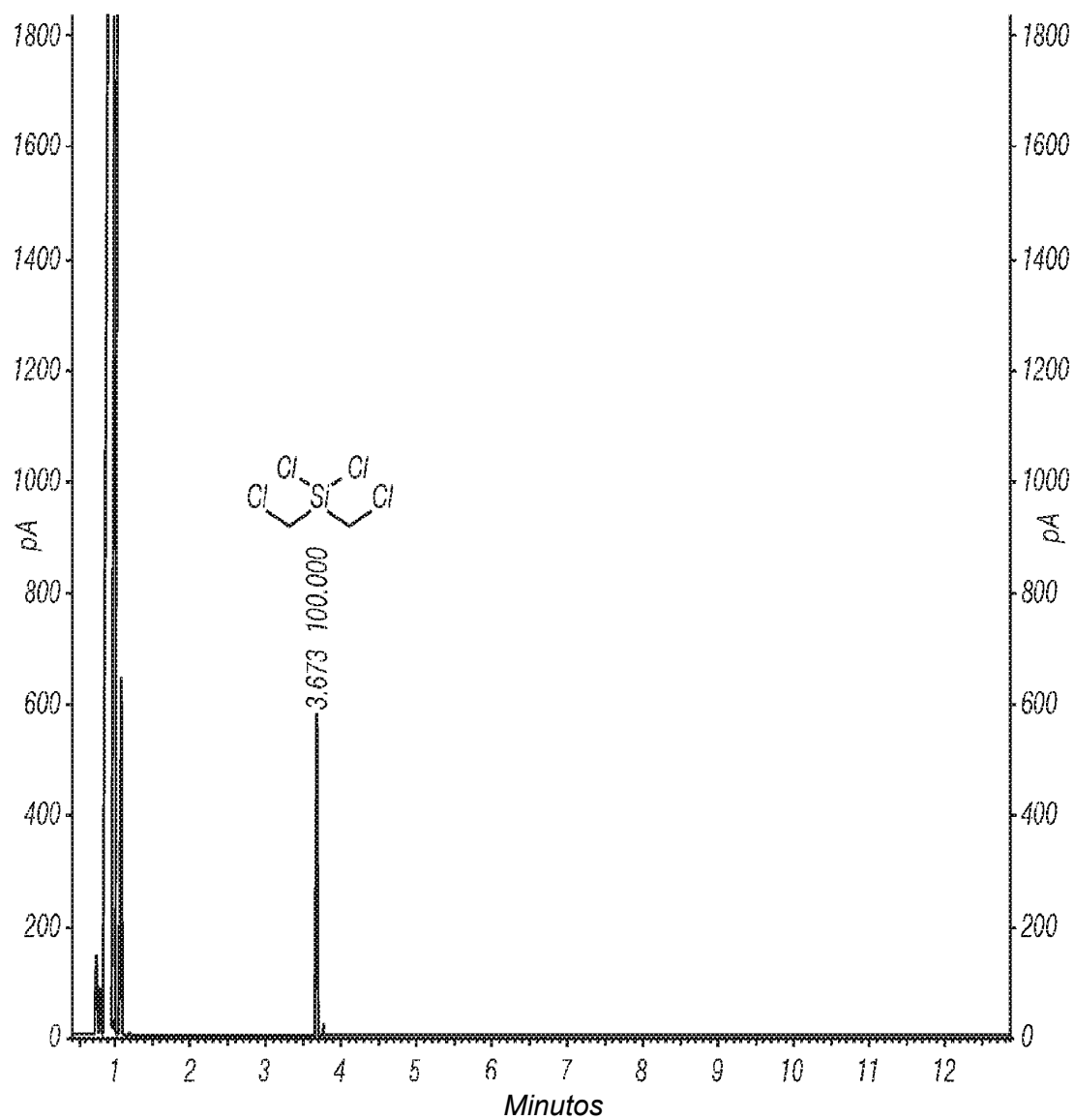


FIG. 3

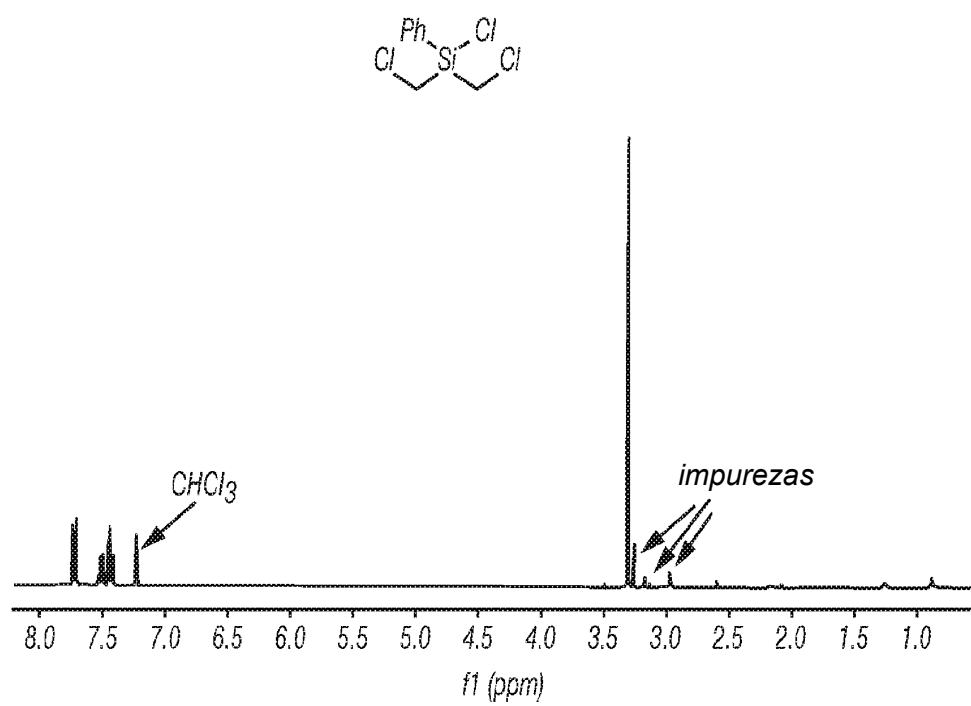


FIG. 4

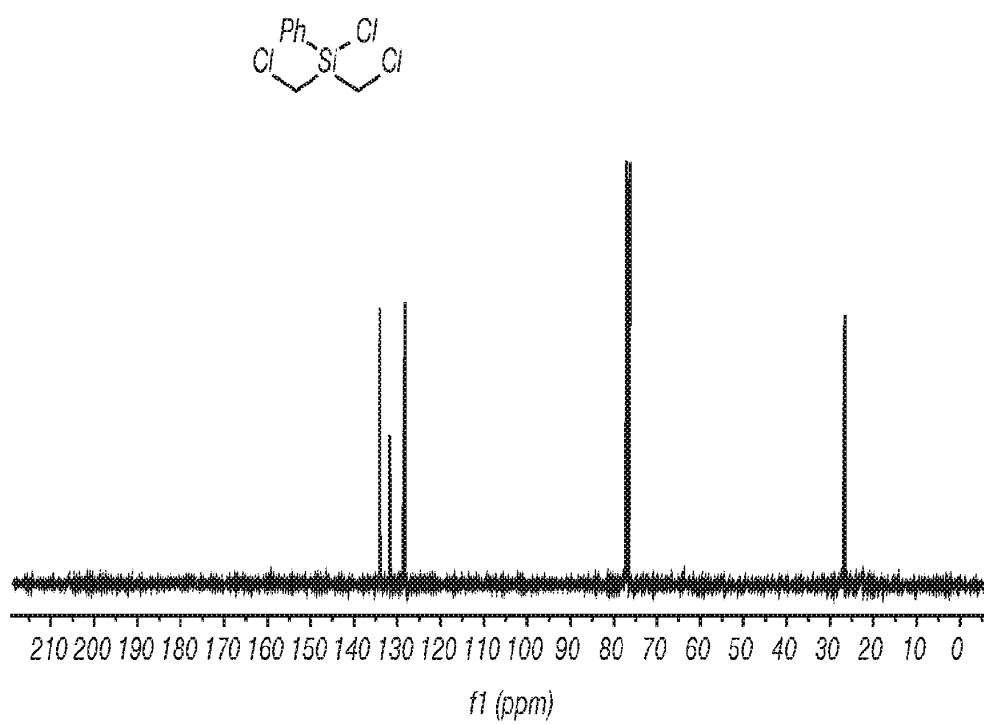


FIG. 5

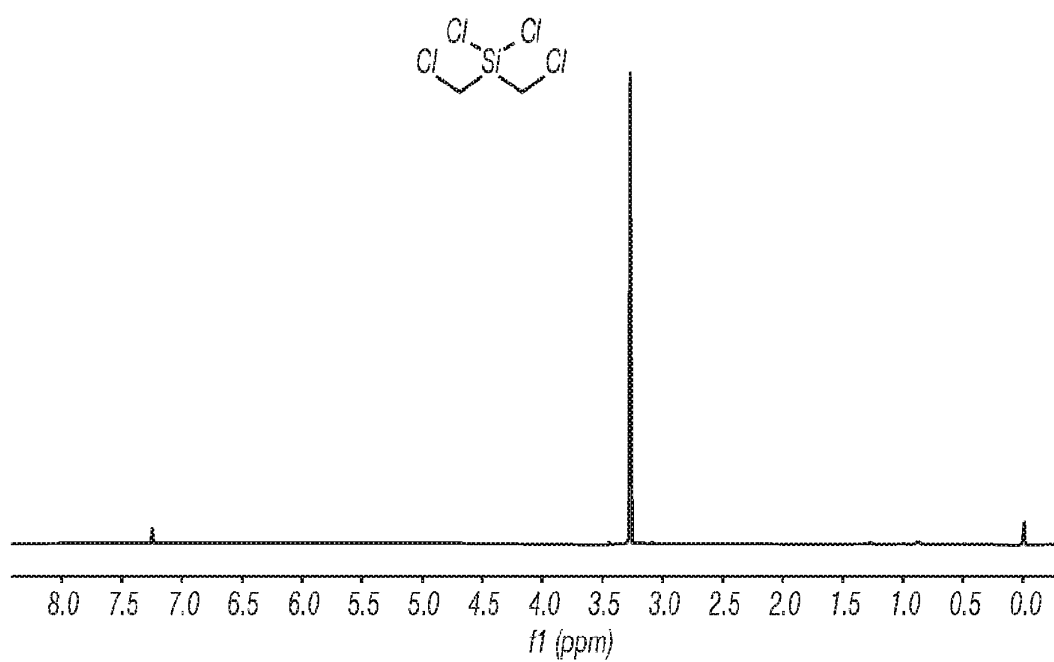


FIG. 6

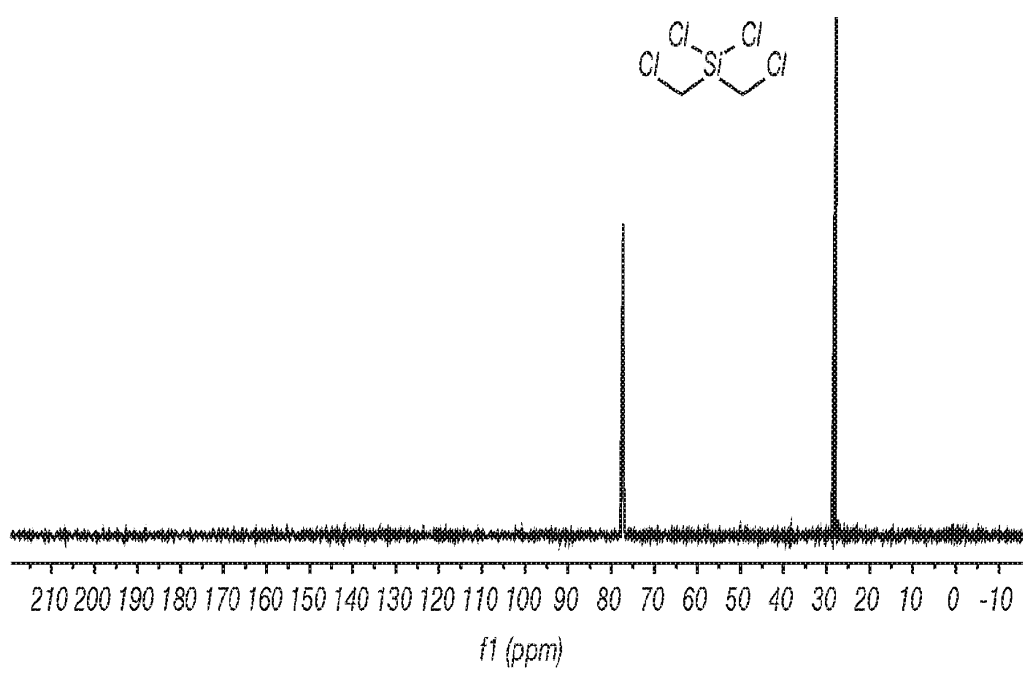


FIG. 7