

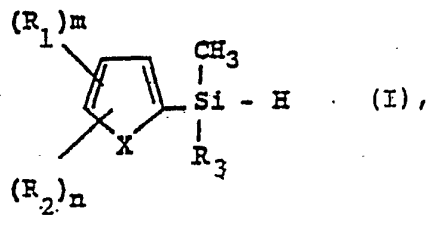
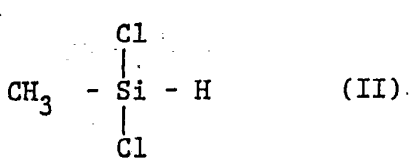


INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO

Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (51)
98.402 X			
Requerente (71): HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT, alemã, industrial; com sede D-6230 Frankfurt am Main 80, República Federal da Alemanha			
Inventores (72): STEPHEN LACHHEIN			
Reivindicação de prioridade(s) (30)			Figura (para interpretação do resumo)
Data do pedido	País de Origem	N.º de pedido	
21.07.1990	DE	P 40 23 288.3	
Epígrafe: (54) "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ARIL- -ALQUILMETIL-SILANOS"			
Resumo: (máx. 150 palavras) (57) O objecto da presente invenção é um processo para a preparação de aril-alquilmetil-silanos de fórmula geral  (I), caracterizado por se fazer reagir diclorometil-silano de fórmula  (II).			

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBRADAS



INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2/3 TELEX: 18358 INPI
TELEFAX: 87 53 08

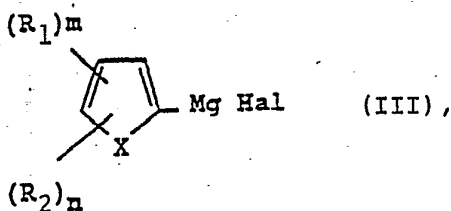
FOLHA DO RESUMO (Continuação)

Modalidade e n.º (11)	T.D.	Data do pedido (22)	Classificação Internacional (51)
-----------------------	------	---------------------	----------------------------------

Resumo (continuação) (57)

2

em primeiro lugar, com um halogeneto de aril-magnésio de fórmula geral



a uma temperatura compreendida entre -78 e 0°C e, em seguida, com um halogeneto de alquil-magnésio de fórmula geral



eventualmente na presença de um dissolvente.

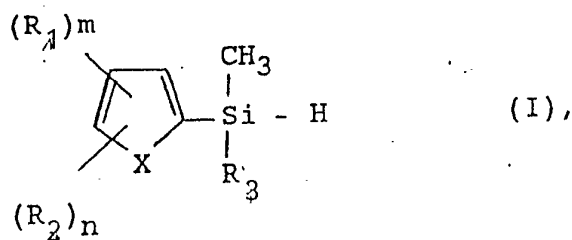
(Dr. Jorge Garin)

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ARIL-ALQUILMETIL-SILANOS"

DESCRIÇÃO

O objecto da presente invenção é um processo para a preparação de aril-alquilmetil-silanos de fórmula geral I



na qual

o símbolo X representa um grupo CH=CH, N=CH ou CH=N ou um átomo de enxofre:

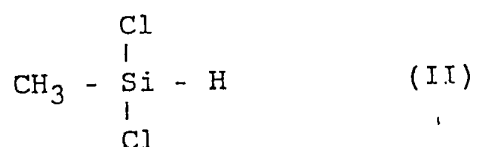
os símbolos R_1 e R_2 , independentemente um do outro, representam átomos de hidrogénio ou de halogéneo ou grupos (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-alcoxi, (C₁-C₄)-alquiltio, (C₁-C₄)-halogeno-alquilo, (C₁-C₄)-halogeno-alcoxi ou (C₁-C₄)-halogeno-alquiltio;

o símbolo R_3 representa um radical (C₁-C₆)-alquilo;

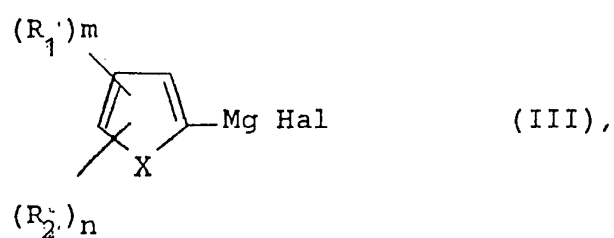
e

os símbolos m e n representam os números 0, 1 ou 2;

caracterizado pelo facto de, em primeiro lugar, se fazer reagir diclorometil-silano de fórmula II



com um halogeneto de aril-magnésio de fórmula geral III



na qual os símbolos R_1 , R_2 , m, n e X possuem as significações indicadas na fórmula geral I e o símbolo Hal representa um átomo de halogéneo,

a uma temperatura compreendida entre -78° e 0°C e, em seguida, com um halogeneto de alquil-magnésio de fórmula geral IV



$R_3\text{-Mg Hal}$

(IV)

na qual o símbolo R_3 tem as mesmas significações que se referiram na fórmula geral I e o símbolo Hal representa um átomo de halogéneo,

eventualmente na presença de um dissolvente.

A sequência das reacções do diclorometil-silano com os reagentes de Grignard de fórmulas gerais III e IV é uma característica específica do processo de acordo com a presente invenção. A reacção do composto de fórmula II com o composto de fórmula geral III realiza-se, de preferência, a temperaturas compreendidas entre -50° e -10°C .

Os compostos de fórmulas gerais I, III e IV são conhecidos e servem como precursores de substâncias activas insecticidas, acaricidas ou nematocidas [patente de invenção europeia EP-A 0224024 ou também a literatura citada em 1) a 7)].

É conhecida a síntese dos compostos de fórmula geral I a partir de clorodimetil-silano, composto dispendioso e apenas disponível limitadamente.

Como alternativa, os aril-alquilmetil-silanos de fórmula geral I podem preparar-se por redução dos



correspondentes halogeno-silanos ou alcoxi-silanos, problemáticos se se quiserem usar à escala técnica (patente de invenção europeia EP 0224024).

O processo de acordo com a presente invenção evita estes dois inconvenientes. É especialmente surpreendente o facto de que a formação do produto de mono-substituição se realize com muito bons rendimentos porque a formação selectiva do produto mono-substituído de acordo com uma reacção do composto de fórmula II com um dos dois reagentes de Grignard não era previsível.

Para se obterem elevados rendimentos e para se evitar a separação dispendiosa do produto de mono-substituição primeiramente pretendido a selectividade da reacção do composto de fórmula II é de importância preponderante.

Outros di-halogeno-silanos, como, por exemplo, diclorodimetil-silano, originam com um equivalente de reagente de Grignard apenas rendimento médio do produto de mono-substituição (referências bibliográficas 1 a 6). Além disso, a reacção selectiva com um reagente de Grignard de metildicloro-silano de fórmula II com um equivalente de reagente de Grignard não é descrita em nenhuma das referências bibliográficas 1 a 6.

Para se poder obter uma selectividade suficientemente elevada, utilizam-se frequentemente reagentes de Grignard num grande excesso económica e ecologicamente

4.

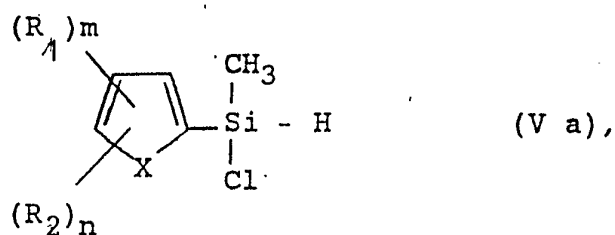
desfavorável (1, 2, 6).

Uma outra possibilidade de controlar a reacção no sentido da formação de produtos de mono-substituição consiste na troca de uma função de halogéneo por um radical de amina, a subsequente reacção com o reagente organometálico e a subsequente modificação do amino-silano resultante com obtenção do cloro-silano pretendido (7). Naturalmente, este processo é apenas muito pouco apropriado para utilização na fabricação em grande escala por causa do seu grande numero de fases.

- 1) K. A. Adrianov, N. V. Delazari, Doklady Akad. Nauk. SSSR 122, 393; edição inglesa, página 689.
- 2) R. N. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1115 (1948).
- 3) D. W. Lewis e G. C. Gainer, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2931 (1952).
- 4) V. A. Ponomarenko, A. Snegova e Yu. P. Egorov, Izvest. Akad. Nauk. URSS, Otdel Khim. Nauk. 1960, 244; edição inglesa, página 222.
- 5) L. W. Breed e W. J. Haggerty Jr., J. Org. Chem. 27, 257 (1962).
- 6) J. Hetfleijs, F. Mares e V. Clevalovsky, Collection Czech. Chem. Commun. 30, 1643 (1965).

7) M. Takamizawa e M. Unemura (Shin-Etsu Chem. Industry Co., Ltd.), Jpn. Kokai Tokkyo Koko 79, 109, 923 (29.8.1979), Appl. 78/16063 (15.2.1978); C. A. 92, 146898 (1980).

No caso da realização apropriada da reacção, o composto de fórmula II (metildicloro-silano), no entanto, reage surpreendentemente de maneira completamente selectiva com um equivalente de reagente de Grignard de fórmula geral III de maneira a obter-se os produtos intermediários correntemente não isolados de fórmula geral Va.

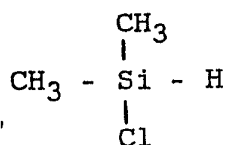


que, em seguida, originam os compostos de fórmula geral I por reacção com um equivalente de reagente de Grignard de fórmula geral IV. Os rendimentos do processo de acordo com a presente invenção são em geral maiores do que 90% da teoria. Para a formação selectiva dos produtos de fórmula geral I é absolutamente indispensável manter-se a sequência de reacções com reagentes de Grignard do processo de acordo com a presente invenção. Se, em primeiro lugar, se fizer reagir o metildicloro-silano de fórmula II com os reagentes de Grignard de fórmula

geral IV e, em seguida, se fizer reagir com um reagente de Grignard de fórmula geral III, então a selectividade diminui drasticamente e, por consequência, o rendimento da obtenção do composto de fórmula geral I.

Por consequência, foi surpreendente e inesperado o facto de que a reacção do composto de fórmula geral III com o composto de fórmula II, ao contrário dos exemplos conhecidos na literatura, se pudesse realizar com elevados rendimentos de produtos de mono-substituição.

O produto de mono-substituição de fórmula geral Vb não pode preparar-se analogamente aos exemplos da literatura (veja-se o exemplo de Comparação I) com os rendimentos pretendidos e graus de pureza desejados por reacção do composto de fórmula II com o composto de fórmula geral IV



(V b).

É ainda necessário realizar a primeira reacção de Grignard para a obtenção do produto de mono-substituição de fórmula geral Va no intervalo de temperaturas compreendido entre -78° e 0°C , de preferência entre -50° e -10°C , se se pretender obter uma selectividade suficientemente grande e rendimentos



superiores a 90% do valor teórico, em que o intervalo de temperaturas ótimo varia com o radical orgânico do reagente de Grignard de fórmula geral III (veja-se o Exemplo de Comparação II). A substituição do segundo átomo de halogéneo pode realizar-se a uma temperatura qualquer compreendida dentro do intervalo de -78° e 200°C , de preferência entre 0° e 100°C . Como dissolventes, interessam dissolventes etéreos, por exemplo, éter dietílico, éter di-isopropílico, éter dibutílico, tetra-hidrofurano, glime, diglime, triglime, tetraglime ou dioxano, assim como as suas misturas com hidrocarbonetos alifáticos, como, por exemplo, hexano, heptano, benzeno, tolueno ou xileno. O dissolvente preferido é tetra-hidrofurano. Por mole de composto de fórmula II, empregam-se 1,00 a 1,50 moles, de preferência 1,00 a 1,25 moles de reagente de Grignard utilizado para a primeira substituição. O composto organometálico que serve para a segunda substituição é utilizado na proporção de 1,00 a 2,00 moles, de preferência 1,00 a 1,50 moles por cada mole de composto de fórmula II.

O processamento do produto da reacção (composto de fórmula geral I) prevê-se que se faça de acordo com a maneira de proceder corrente, por exemplo por adição de água, separação da solução de sal e evaporação da fase orgânica. O produto bruto assim obtido é tão puro que basta uma simples destilação em camada fina para em seguida se poderem realizar outras reacções químicas.



O processo de acordo com a presente invenção é esclarecido por meio dos seguintes Exemplos.

EXEMPLOS DE REALIZAÇÃO

Preparação de 4-etoxi-fenil-dimetil-silano

A uma solução de 316 gramas de diclorometil-silano em 1 450 ml de tetra-hidrofurano isento de água adiciona-se gota a gota à temperatura de -40°C a solução de reagente de Grignard obtida a partir de 481,4 gramas de 4-bromofenetol, 61,0 gramas de magnésio e 1 820 ml de tetra-hidrofurano. Em seguida, agita-se durante mais uma hora a -40°C e deixa-se aquecer a mistura reaccional lentamente até à temperatura ambiente. Depois de se adicionarem 1 175 ml de uma solução 3 molar de cloreto de metil-magnésio em tetra-hidrofurano, aquece-se a refluxo durante uma hora, arrefece-se até 30°C e decompõe-se o reagente de Grignard em excesso por adição gota a gota de 1 100 ml de água. Separam-se as fases e extrai-se a fase aquosa com 500 ml de tetra-hidrofurano. As fases orgânicas, depois de reunidas, são isentadas de dissolvente sob vazio e destila-se o produto bruto em evaporador de camada fina. Obtêm-se 417 gramas de produto bruto com o grau de pureza de 94,3% (cromatografia em fase gasosa), o que corresponde ao rendimento de 91,1% da teoria. O ponto de ebulição está compreendido entre 78° e 82°C a 0,012 bar.

4

Procedendo de maneira análoga à que se descreveu, obtêm-se, entre outros, os seguintes compostos com um elevado rendimento e grau de pureza:

- 4-etoxifenil-etil-metil-silano; 92,0% de rendimento; grau de pureza 95,7%; ponto de ebulição sob 12 milímetros de mercúrio 88 a 90°C;
- fenil-hexil-metilsilano; 90,4% de rendimento; grau de pureza 94,6%; ponto de ebulição sob 11 mm de Hg 124 a 128°C;
- (2-etiltien-5-il)-dimetil-silano; rendimento 90,2%; grau de pureza 93,4%; ponto de ebulição sob 12 mm de Hg 90 a 94°C;
- (2-etil-tiopirid-5-il)-dimetil-silano; 91,0% de rendimento; grau de pureza 93,5%; ponto de ebulição sob 12 mm de Hg 118 - 124°C; e
- [2-(2,2,2-trifluoroetoxi)-pirid-5-il]-dimetil-silano; rendimento 90,8%; grau de pureza 92,8%; ponto de ebulição sob 11 mm de Hg igual a 120 a 124°C.

Exemplo de Comparação I

A uma solução de 316 gramas de diclorometil-silano



no seio de 1 450 ml de tetra-hidrofurano isento de água, adicionam-se gota a gota a -40°C 1 175 ml de uma solução 3 molar de cloreto de metil-magnésio em tetra-hidrofurano, lentamente. Em seguida, agita-se durante mais uma hora a -40°C e deixa-se aquecer a mistura reaccional lentamente até à temperatura ambiente.

Depois de se adicionar uma solução de reagente de Grignard que foi obtida a partir de 481,4 gramas de 4-bromofenetol, 61,0 gramas de magnésio e 1 820 ml de tetra-hidrofurano, aquece-se a refluxo durante uma hora, arrefece-se até 30°C e decompõe-se o excesso de reagente de Grignard por adição, gota a gota, de 1 100 ml de água. Separam-se as fases e extrai-se a fase aquosa com 500 ml de tetra-hidrofurano.

Isentam-se de dissolvente as fases orgânicas depois de reunidas, por aquecimento sob vazio e destila-se o produto bruto em evaporador de camada fina. Obtêm-se 234,6 gramas de produto com grau de pureza igual a 95,4% (cromatografia em fase gasosa) o que corresponde ao rendimento de 46,3% da teoria. O ponto de ebulição a 0,012 bar está compreendido entre 78 e 82°C .

Exemplo de comparação II

A uma solução de 316 gramas de diclorometil-silano em 1 450 ml de THF isento de água adiciona-se gota a gota à temperatura de $+10^{\circ}\text{C}$ a solução de Grignard preparada a partir



de 481,4 gramas de 4-bromofenetol, 61,0 gramas de magnésio e 1820 ml de THF. Em seguida, agita-se durante mais uma hora a +10°C e deixa-se aquecer lentamente a mistura reaccional até à temperatura ambiente.

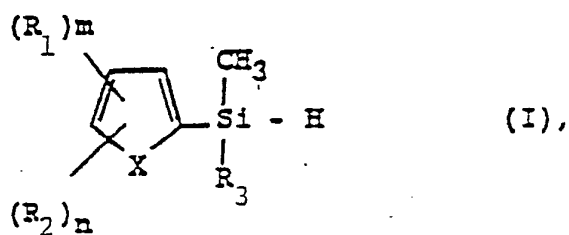
Depois de se adicionarem 1 175 ml de uma solução de 3 M de cloreto de metil-magnésio em THF, aquece-se a refluxo durante uma hora, arrefece-se a 30°C e decompõe-se o excesso de reagente de Grignard por adição gota a gota de 1 100 ml de água.

Após separação da solução aquosa de sal, lava-se a fase aquosa com tetra-hidrofurano.

Destila-se o dissolvente sob vazio e destila-se o produto bruto em evaporador de camada fina. Obtêm-se 332 gramas de produto com o grau de pureza igual a 93,2%, que corresponde ao rendimento de 64,9% em relação à teoria. O ponto de ebulição, a 0,016 bar, está compreendido entre 84 e 86°C.

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a preparação de aril-alquilmetil-silanos de fórmula geral



na qual

o símbolo X representa um átomo de enxofre ou um grupo CH=CH, N=CH ou CH=N;

os símbolos R_1 e R_2 , independentemente um do outro, representam, cada um, um átomo de hidrogênio ou de halogênio ou um radical alquilo

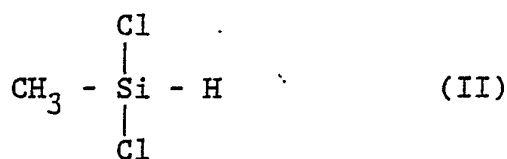


(C₁ a C₄), alcoxi (C₁ a C₄), alquiltio
(C₁ a C₄), halogenoalquilo (C₁ a C₄),
halogenoalcoxi (C₁ a C₄) ou halogenoalquil-
tio (C₁ a C₄);

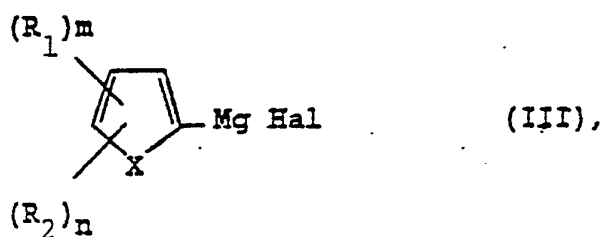
o símbolo R₃ representa um radical alquilo
(C₁ a C₆) e

os símbolos m e n representam os números zero,
1 ou 2,

caracterizado pelo facto de, em primeiro lugar, se fazer reagir diclo-
rometil-silano de fórmula



com um halogeneto de aril-magnésio de fórmula geral



na qual

os símbolos R₁, R₂, m, n e X possuem as
significações referidas antes para a fórmula
geral (I) e o símbolo Hal representa um átomo
de halogéneo,



a uma temperatura compreendida entre -78 e 0°C e, em seguida, com um halogeneto de alquil-magnésio de fórmula geral



na qual

o símbolo R_3 possui as significações mencionadas para a fórmula geral (I) e

o símbolo Hal representa um átomo de halogéneo, eventualmente na presença de um dissolvente.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se fazer reagir o composto de fórmula (II) com o composto de fórmula geral (III) a uma temperatura compreendida entre -50 e -10°C .

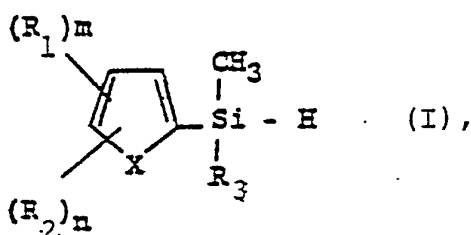
3.- Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de, como dissolvente, se empregar tetra-hidro-furano,

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

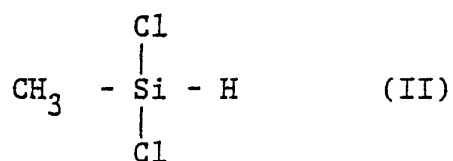
RESUMO
=====

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ARIL-
-ALQUILMETIL-SILANOS"

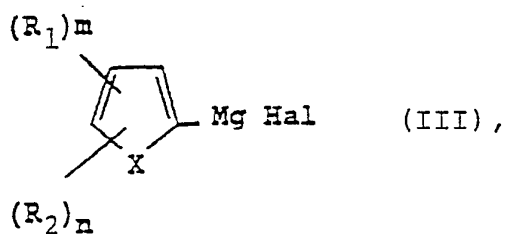
O objecto da presente invenção é um processo para a
preparação de aril-alquilmetil-silanos de fórmula geral



caracterizado por se fazer reagir diclorometil-silano de fórmula



em primeiro lugar, com um halogeneto de aril-magnésio de fórmula
geral





a uma temperatura compreendida entre -78 e 0°C e, em seguida,
com um halogeneto de alquil-magnésio de fórmula geral



eventualmente na presença de um dissolvente.

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

Raymond