

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07F 7/22 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02806890.4

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1302000C

[22] 申请日 2002.1.21 [21] 申请号 02806890.4

[30] 优先权

[32] 2001.1.19 [33] EP [31] 01200209.3

[86] 国际申请 PCT/NL2002/000045 2002.1.21

[87] 国际公布 WO2002/057277 英 2002.7.25

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.19

[73] 专利权人 阿托菲纳弗利辛恩公司

地址 荷兰弗利辛恩

[72] 发明人 S·托宁 G·范科藤

B·J·德尔曼

[56] 参考文献

US4604475A 1986.8.5

审查员 林琳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹雪梅 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

生产单烷基锡三卤化物的方法

[57] 摘要

本发明涉及分子式为 $R\text{SnX}_3$ 的单烷基锡三卤化物的生产方法, 其中 R 为烷基或环烷基, X 为 Cl、Br 或 I, 包括四有机锡、三有机锡卤化物或二有机锡卤化物与四卤化锡之间的再分配反应, 所述方法包括在至少一种过渡金属配合物存在下使四 ($R_4\text{Sn}$)、三 ($R_3\text{SnX}$) 或二有机锡卤化物 ($R_2\text{SnX}_2$) 与 SnX_4 接触以得到所述单有机锡三卤化物, 作为催化剂或催化剂前体的所述配合物含有至少一种过渡金属 M, 其选自元素周期表第 VIII 族, 至少一种单齿配体或双齿配体 L、L' 或 L'', 及任选一种或多种有机或无机酸阴离子 X。

1. 分子式为 RSnX_3 的单烷基锡三卤化物的生产方法, 其中 R = 烷基或环烷基, X = Cl , Br 或 I , 包括四有机锡、三有机锡卤化物或二有机锡卤化物与四卤化锡之间的再分配反应, 所述方法包括在至少一种过渡金属配合物存在下使四有机锡卤化物即 R_4Sn 、三有机锡卤化物即 R_3SnX 或二有机锡卤化物即 R_2SnX_2 与 SnX_4 接触制备所述单有机锡三卤化物, 作为催化剂或催化剂前体的所述配合物含有至少一种过渡金属 M , 其选自元素周期表第 VIII 族, 至少一种单齿配体或双齿配体 L 或 L' , 及任选一种或多种有机或无机酸阴离子 X' 。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述配合物具有以下分子式:



其中 L' 为双齿配体, 或



其中 L 为单齿配体, 或



其中 L 为单齿配体。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 M 选自 Pt 、 Pd 和 Ni 。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 X' 选自 Cl 、 Br 、 I 、乙酸根, 三氟甲磺酸根或甲苯磺酸根阴离子。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 L 选自膦, 烯烃, 胺, 有机硫化物, 腈和咪唑啉-2-叉基。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 L' 选自二膦, 二烯, 二胺和双(咪唑啉-2-叉基)配体。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中催化剂或催化剂前体通过将 (I)、(II) 或 (III) 与选自膦、烯烃、胺、有机硫化物、腈和咪唑啉-2-叉基的另一配体 L 结合形成。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述单齿配体 L 是三苯基膦。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述双齿配体 L' 是 $\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$, -四甲基乙二胺。

10. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 R 选自含有 1-12 个碳原子的烷基。

11. 根据权利要求1或2的方法，其中反应在溶剂存在下进行。
12. 根据权利要求11的方法，其中所述溶剂选自芳烃溶剂，氯化芳烃，烷烃，二烷基乙酰胺，N-烷基吡咯烷酮，脂肪族羧酸的二烷基酰胺和有机腈。
13. 根据权利要求1或2的方法，其中M为Pt和/或Pd。
14. 根据权利要求1或2的方法，其中X'为Cl。
15. 根据权利要求1或2的方法，其中反应在0-200℃温度下进行。
16. 根据权利要求1或2的方法，其中反应在 $1 \times 10^5 \text{Pa} - 5 \times 10^5 \text{Pa}$ 压力下进行。
17. 一种过渡金属配合物作为生产分子式为 RSnX_3 的单烷基锡三卤化物的催化剂或催化剂前体方面的用途，所述过渡金属配合物包含至少一种过渡金属M，其选自元素周期表第VIII族，至少一种单齿配体或双齿配体L或L'，及任选一种或多种有机或无机酸阴离子X'，其中R=烷基或环烷基，X=Cl、Br或I，在上述反应中使用四有机锡，三有机锡卤化物或二有机锡卤化物与四卤化锡之间的再分配反应。

生产单烷基锡三卤化物的方法

本发明涉及过渡金属催化的单烷基锡三卤化物的生产方法,包括四有机锡、三有机锡卤化物或二有机锡卤化物与四卤化锡之间的再分配反应。

单烷基锡三卤化物在工业上可以通过四烷基锡和 SnCl_4 根据式 1 的化学计量进行制备 (Neumann, W. P.; Burkhardt, G., Liebigs Ann. Chem. 1963, 663, 11)。



(R=烷基或环烷基)

这一方法由 M&T chemicals 进行了进一步改进 (Natoli, J. G., 美国专利 3432531, 1969; Larkin, W. A., Bouchoux J. W., 美国专利 3931264, 1976)。在这一方法中,形成了大量的副产物二烷基锡二氯化物 (一般为约 33%)。

经常使用式 1 的方法而非式 2 方法的原因在于,对于较长的烷基来说,式 3 不能在温和条件下进行,而在式 2 的方法中,式 3 将是最后一步。

除了上述内容外, Neumann (US3459779, 1969) 还描述了二烷基锡卤化物与 SnCl_4 的在 $\text{POCl}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 中进行再分配反应生成单烷基锡三氯化物。Langer 等也报道了由二甲基锡二氯化物与四氯化锡在二甲亚砜 (DMSO) 中形成 MeSnCl_3 (Tetrahedron Lett., 1967, 1, 43-47; Dow Chemical Co. 的 US 3454610, 1969)。还有人报道了在 150°C 以上温度下季铵盐催化的二烷基锡二卤化物、三烷基锡卤化物或四烷基锡与四卤化锡之间的再分配 (Kugele, T. G.; Parker, D. H., 美国专利 3862198, 1975), 更近的报道是, Buschhoff 等申请了 SnF_2 催化的有机锡再分配反应 (Schering A. G. 的美国专利 4604475, 1986)。

所有上述方法一般均使用苛刻的反应条件,且收率通常低于所希望的。

因此本发明一个目的是提供由四烷基锡或多烷基锡卤化物和四卤

化锡生产单有机锡三卤化物的催化方法，该方法可在温和条件 ($T < 150^\circ\text{C}$, $p \leq 5 \times 10^5 \text{ Pa}$) 下操作，产品收率高 (以 Sn 计 $> 60\%$)。

本发明还有一个目的就是与以往报道的催化剂相反，使用过渡金属配合物作为 (预) 催化剂。

对本发明最广泛的形式而言，它包括式 RSnX_3 表示的单烷基锡三卤化物的生产方法，其中 R = 烷基或环烷基， X = Cl、Br 或 I，该方法包括四有机锡、三有机锡卤化物或二有机锡卤化物与四卤化锡之间的再分配反应，所述方法包括在至少一种过渡金属配合物存在下使四 - (R_4Sn)、三 - (R_3SnX) 或二有机锡卤化物 (R_2SnX_2) 与 SnX_4 接触以形成所述单有机锡三卤化物，作为催化剂或催化剂前体的所述配合物含有至少一种过渡金属 M ，其选自元素周期表第 VIII 族，至少一种单齿配体或双齿配体 L 或 L' ，及任选的一种或多种有机或无机酸阴离子 X' 。

根据本发明的一个实施方案，催化剂以使用具有以下分子式的配合物为基础：



其中 L' 为双齿配体，或



其中 L 为单齿配体，或



其中 L 为单齿配体。

所用金属是第 VIII 族金属，优选的金属为 Pt, Pd 和/或 Ni。阴离子可以是有机和/或无机阴离子。优选使用 Cl、Br、I、乙酸根、三氟甲磺酸根或甲苯磺酸根阴离子。

因此本发明包括使用如式 (I)、(II) 或 (III) 的过渡金属配合物作为四 - (R_4Sn)、三 - (R_3SnX) 或二有机锡卤化物 (R_2SnX_2) 与 SnX_4 再分配反应的 (预) 催化剂以提供单有机锡三卤化物 (RSnX_3 ; R = 烷基或环烷基; X = Cl、Br 或 I)。

在本发明的一个优选实施方案中，分子式 (II) 或 (III) 中的 L 选自膦，烯烃，胺，有机硫化物，腈和咪唑啉 - 2-叉基。 L' 选自二膦，二烯，二胺和双 (咪唑啉 - 2-叉基) 配体，优选任选取代的 o -{二 (2-甲基) 膦基} 苄基。更特别地， L 为三苯基膦或 $\text{L}' = \text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -

四甲基乙二胺 (TMEDA), M 是 Pd 或 Pt, 并且对于分子式 (I) 的催化剂来说, X' 为 Cl.

本发明还提供了一种方法, 其中催化剂、催化剂前体或催化剂体系通过将 (I)、(II) 或 (III) 与选自膦、烯烃、胺、有机硫化物、腈和咪唑啉-2-叉基的另一配体 L 结合形成.

本发明的方法优选在 0-200℃ 温度下进行.

本发明的方法优选在 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ - $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 压力下进行.

单齿配体 L 优选是三芳基膦, 更优选是三苯基膦.

双齿配体 L' 优选是双齿氮配体, 更优选是 N, N', N', N' - 四甲基乙二胺 (TMEDA).

催化再分配反应涉及 Bu_2SnCl_2 或 Bu_4Sn 与 SnCl_4 的再分配以提供 BuSnCl_3 . 使用如分子式 (I)、(II) 和 (III) 的 (预) 催化剂可使 Bu_2SnCl_2 或 Bu_4Sn 与 SnCl_4 在温和反应条件 ($T < 150^\circ\text{C}$, $P < 1 \times 10^5 \text{ Pa}$) 下再分配得到 BuSnCl_3 , 反应时间小于 24 小时, 收率高于 70% (以 Sn 计).

R 基优选定义为含有 1-12 个碳原子的烷基 (直链或支链的), 环烷基或芳基. 优选使用甲基, 正丁基或正己基.

反应可使用或不使用溶剂进行. 通常优选惰性有机和非质子溶剂, 特别是芳烃溶剂, 氯化芳烃, 烷烃, 二烷基乙酰胺, N-烷基吡咯烷酮、脂肪族羧酸的二烷基酰胺和有机腈. 特别是, 甲苯, 邻二甲苯, 1,2-二氯苯和正辛烷是适合的溶剂.

在本发明一个具体的实施方案中, 所用锡反应物的浓度范围为 0.01-5M, 更优选 0.1-2.0M.

使用的催化剂负载量 (以 Sn 的总量计) 可为 <5% 且甚至 <0.1%. 催化剂的优选使用浓度范围为 $5 \cdot 10^{-4}$ - 0.1M.

在一个特定的实施例, 使用 $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 作为催化剂 (或催化剂前体), 在甲苯中反应, 反应温度为 85°C , BuSnCl_3 收率高达 92% (以 Sn 计). SnCl_4 是唯一的含锡副产物.

在本发明的另一个优选实施方案中, 催化再分配反应涉及 R_2SnCl_2 或 R_4Sn (R 为甲基, 乙基, 丙基, 己基, 更优选为甲基和正己基) 与 SnCl_4 之间的再分配, 生成 RSnCl_3 . 对于 R = 甲基或正己基来说, 由 R_2SnCl_2 和 SnCl_4 制得三氯单烷基锡的收率分别为 87% 和 67%, 其中空白实验 (未加入催化剂) 回收到的仅为未反应的起始物质.

现在将通过以下实施例进一步描述本发明。

实施例

由 Bu_2SnCl_2 和 SnCl_4 制备 BuSnCl_3

Bu_2SnCl_2 或者溶解在溶剂中后使用或直接使用。加入 SnCl_4 后加入催化剂。反应混合物在 110°C 下搅拌 12 小时。过滤反应混合物得到淡黄色的溶液，其通过 ^{119}Sn NMR 进行分析，其中使用 SnMe_4 作为外标。蒸发溶剂后，真空蒸馏 (90°C , 11mmHg) 得到三氯化丁基锡，无色液体，其使用 ^1H , ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ 和 ^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR 谱进行分析。过滤所得固体物质用甲苯洗涤 ($3 \times 20\text{ml}$) 并真空干燥得到乳白色固体，其通过 ^{119}Sn NMR (在丙酮- d_6 中 $\delta = -235.1$) 和/或元素分析确定为 SnCl_3 。各个实验结果均示于表 1。

在一个典型实验中，根据上述步骤由 Bu_2SnCl_2 (252g , 0.83mol) 的甲苯 (500ml) 溶液， SnCl_4 (215g , 0.83mol) 和作为催化剂的 $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (215mg , 0.27mmol) 得到 373g (1.32mol , 80%) BuSnCl_3 及 44.5g (0.23mol , 14%) SnCl_4 。 SnCl_3 的元素分析: C1, 37.0% ; Sn, 61.23% ; SnCl_3 的理论值: C1, 37.4% , Sn, 62.60% 。

表 1: Bu_2SnCl_2 和 SnCl_4 (1: 1 摩尔比) 在几种催化剂存在下的反应结果^a

项目	催化剂	T (°C)	[催化剂] (mol%) ^b	溶剂 ^c	BuSnCl_3 的收率 (%) ^d	选择性 (%) ^e
1	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	110	5	无溶剂	60 (25)	n.d.
2	$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	110	1	无溶剂	64	n.d.
3	$\text{PdCl}_2(\text{TMEDA})$	110	5	无溶剂	72 (70)	n.d.
4	$\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	110	0.1	无溶剂	62	n.d.
5	$\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	110	1	甲苯	72	n.d.
6	$\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	85	0.1	甲苯	92 ^f	93 ^f
7	$\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	110	0.1	甲苯	84 (80)	87
8	$\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	130	0.1	甲苯	83	86
9	$\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	110	0.03	甲苯	n.d. (80)	n.d.
10	$\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	110	0.1	邻二甲苯	70	79
11	$\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	110	0.1	1,2- 二氯苯	85	83
12	$\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	110	0.1	正辛烷	76	89

a 反应时间=12 小时, 除非另外指出;

b 相对于 Bu_2SnCl_2 计;

c $[\text{Bu}_2\text{SnCl}_2]_0 = [\text{SnCl}_4]_0 = 1.0\text{M}$, 当使用甲苯作为溶剂时;

d 以 Sn 总量计的收率, 通过粗反应混合物的 ^{119}Sn NMR 分析测定, 分离后的收率放在括号中;

e 副产物: SnCl_4 ;

f 在 $t=48$ 小时而不是 12 小时后。n.d.=未检测。

由 Me_2SnCl_2 和 SnCl_4 制备 MeSnCl_3 ;

在这一典型实验中, 根据上述制备 BuSnCl_3 的步骤由 Me_2SnCl_2

(1.80g, 8.3mmol) 的甲苯 (5ml) 溶液, SnCl_4 (1.0ml, 8.3mmol) 和作为催化剂的 $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (6.5mg, 8.2 μmol) 制得 3.40g (14.1mmol, 87%) MeSnCl_3 . 过滤后真空 (1mmHg) 除去挥发物, 得到白色固体产物。未观察到形成 SnCl_2 。

由 $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{SnCl}_2$ 和 SnCl_4 制备 $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})\text{SnCl}_3$

在这一典型实验中, 根据上述制备 BuSnCl_3 的步骤由 $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{SnCl}_2$ (1.0g, 2.78mmol) 的甲苯 (10ml) 溶液, SnCl_4 (0.72g, 2.78mmol) 和作为催化剂的 $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (23mg, 27.8 μmol) 制得 1.15g (3.70mmol, 67%) $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})\text{SnCl}_3$. 过滤后真空 (2mmHg) 除去挥发物且残留液体进行真空转移 (约 200℃, 1-2 mmHg). SnCl_2 (0.23g, 1.2mmol, 21%) 作为副产物分离出来。

由 Bu_4Sn 和 SnCl_4 制备 BuSnCl_3

在这一典型过程中, 将 SnCl_4 (11.15g, 0.043mmol) 溶于甲苯中 (10ml)。其后, 加入 Bu_4Sn (4.96 g, 0.0143 mol), 反应混合物于 110℃ 下搅拌 2 小时。反应混合物冷却到室温后, 加入作为催化剂的 $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (3.8mg, 4.8 μmol), 反应混合物在 110℃ 下再搅拌 12 小时。过滤反应混合物后得到淡黄色溶液, 通过 ^{119}Sn NMR 对其进行分析, 其中使用 SnMe_4 作为外标。真空蒸发挥发物后, 真空蒸馏 (90℃/11mmHg) 得到 13.5g (83%) 三氯化丁基锡, 无色液体。过滤所得固体物质用甲苯 (5ml) 洗涤两次并真空干燥得到 0.40g 乳白色固体。固体溶于丙酮- d_6 中并由 ^{119}Sn NMR 确定为 SnCl_2 。元素分析: C1, 36.92%, Sn, 62.40%; SnCl_2 理论值: C1, 37.40%, Sn, 62.60%。不同实验的结果示于表 2。

表 2: Bu_4Sn 和 SnCl_4 (1: 3 摩尔比) 在不同催化剂存在下的反应结果^a

项目	催化剂	[催化剂] (mol %) ^b	溶剂 ^c	BuSnCl_3 的收率 (%) ^d
1	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	5	甲苯	n.d. (47)
3	$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	1	无溶剂	n.d. (72)
4	$\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	0.1	甲苯	77 (75)
5	$\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	0.03	甲苯	87 (83)
6	-		无溶剂	n.d. (63) ^e

a 条件: $T=110^\circ\text{C}$, $t=12$ 小时;

b 相对于 Bu_4Sn ;

c $[\text{SnCl}_4]=1.0\text{M}$, 当使用甲苯作为溶剂时;

d 以 Sn 计的收率, 通过粗反应混合物的 ^{119}Sn NMR 分析测定, 分离后的收率放在括号中;

e $\text{Bu}_4\text{Sn}:\text{SnCl}_4=1:2$. n.d.=未检测.