

(11) *Número de Publicação:* **PT 816367 E**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C07F007/22 A

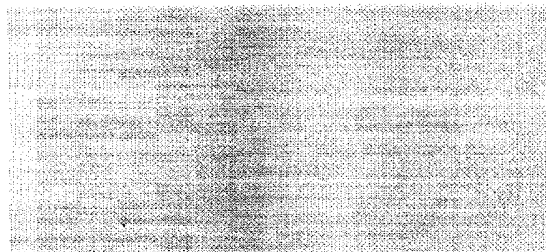
(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1996.06.25	(73) Titular(es): CROMPTON GMBH ERNST-SCHERING-STRASSE 14 59192 BERGKAMEN DE
(30) Prioridade:	
(43) Data de publicação do pedido: 1998.01.07	(72) Inventor(es): ANDREA KAPRIES DE ULRICH STEWEN DE UDO WEINBERG DE
(45) Data e BPI da concessão: 2001.04.04	(74) Mandatário(s): MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO 50, 5º AND. 1269-163 LISBOA PT

(54) Epígrafe: TRI-HALOGENETOS DE MONOVINILO ESTANHO E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO

(57) Resumo:

TRI-HALOGENETOS DE MONOVINILO ESTANHO E PROCESSO PARA A SUA
PREPARAÇÃO



Campo das Cebolas - 1149 - 035 LISBOA
Telefs.: 21 881 81 00
Linha azul: 808 200 689
Fax: 21 887 53 08 - 21 886 00 66
E-mail: inpi @ mail. telepac. pt

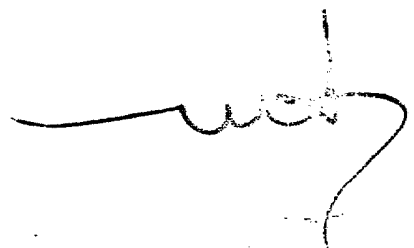


INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA

FOLHA DO RESUMO

PAT. INV. ☒ MOD. UTI. ☐ MOD. IND. ☐ DES. IND. ☐ TOP. SEMIC. ☐					CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º 816367 (11) DATA DO PEDIDO ____/____/____ (22)					
REQUERENTE (71) (NOME E MORADA) CROMPTON GmbH, alemã, industrial e comercial, com sede em Ernst-Schering-Strasse 14, 59192 Bergkamen, ALEMANHA					
CÓDIGO POSTAL _____					
INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72) ANDREA KAPRIES, DR. ULRICH STEWEN, UDO WEINBERG					
REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)			FIGURA (para interpretação do resumo)		
DATA DO PEDIDO	PAÍS DE ORIGEM	N.º DO PEDIDO			
EPIGRAFE (54) "TRI-HALOGENETOS DE MONOVINILO ESTANHO E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO"					
RESUMO (max. 150 palavras) (57)					

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS



DESCRIÇÃO

"TRI-HALOGENETOS DE MONOVINILO ESTANHO E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO"

A invenção diz respeito a novos tri-halogenetos de monovinilo estanho de 1,3-dicetonas, halogenetos de estanho-II e ácidos halogenados, bem como um processo para a preparação de novos tri-halogenetos de monovinilo estanho.

Os compostos de estanho orgânicos têm-se desde há muitos anos, estabelecido como parte integrante sólida em receitas no âmbito dos agentes protectores de plantas e substâncias activas anti-encrustação, como estabilizadores para plásticos termoplásticos, como em especial polímeros de cloreto de vinilo polimerizados ou copolímeros, como catalisadores para a preparação de poliuretanos ou resinas de silicone, assim como , para a produção de coberturas dotadas ou não dotadas de SnO_2 , sobre superfícies de vidro ou cerâmica.

Os inúmeros processos publicados conduzem a compostos, que não possuem grupos vinilo ligados a estanho e que, por conseguinte, são excluídos de outras possibilidades de transformação interessantes.

Processos para a preparação de compostos de organoestanho com grupos vinilo directamente ligados a estanho são, por exemplo, conhecidos de W.P. Neumann, "Die organische Chemie des Zinns", editora Ferdinand Enke, Estugarda, 1967; P.G. Harrison, "Chemistry of Tin", Blackie, Glasgow e Londres, 1989; M. Pereyre, J.P. Quintard e A. Rahm, "Tin in Organic Synthesis", Butterworth, Londres, 1987; R.C. Poller, "The Chemistry of Organotin Compounds", Logos Press Limited, 1970; W.P. Neumann, "Synthesis", 1987, 665; T.N. Mitchell, "Synthesis", 1992, 803; I. Omae, "Organotin Chemistry", Elsevier, Amesterdão, 1989.

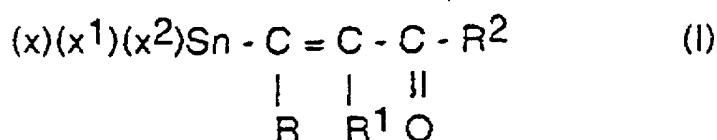
Na presente, são descritas as seguintes variantes de síntese:

- alquilação de SnCl_4 ou compostos de organoestanho, com compostos de vinilo-Grignard ou vinilo-lítio;
- hidroestanhização de derivados de acetileno substituídos;
- adições de compostos metálicos de triorganoestanho (por exemplo, R_3SnSnR_3 , R_3SnSiR_3 , $\text{Bu}_3\text{SnAlEt}_2$, $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{Zn}$);
- eliminação α - β de radicais alquilo substituídos apropriados, ligados a estanho.

É comum, todas as variantes serem bastante dispendiosas e, por isso, não serem ou serem pouco apropriadas para a realização à escala industrial.

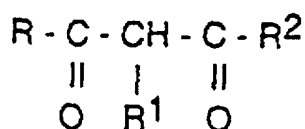
Da DE-OS 27 48 370, bem como de J. Organomet. Chem., 165 (1979) 187 - 198, é conhecido um processo para a preparação de tri-halogenetos de vinilo estanho, de acordo com o qual, ésteres do ácido acetilenocarboxílico são transformados com halogenetos de estanho-II e halogenetos de hidrogénio, na presença de solventes orgânicos polares, com tempos de reacção de 10 - 40 horas, em compostos de vinilo estanho contendo grupos éster de ácidos carboxílicos.

Foi então verificado que, se obtêm compostos de vinilo estanho de fórmula geral (I)



em que, R , R^2 podem ser grupos alquilo com 1 - 5 átomos de C, iguais ou diferentes, eventualmente substituídos, grupos cicloalquilo com 5 - 10 átomos de C, grupos arilo com 6 - 12 átomos de C, grupos alquilarilo e/ou grupos arilaquilo com 7 - 12 átomos de C, $\text{R}^1 = \text{H}$ ou R ou R^2 e X , X^1 , X^2 podem ser, iguais ou diferentes, cloro, bromo e iodo, sob condições praticáveis, em tempos de reacção curtos e sem grandes tempos de processamento, com uma pureza suficiente, por reacção de compostos de fórmula geral

II



(II)

em que, R, R¹, R² têm o significado acima mencionado, preferencialmente, R, R² é um radical metilo ou um radical fenilo e R¹ hidrogénio, com cloreto, brometo ou iodeto de estanho II anidro, eventualmente na presença de solventes inertes, como éteres ou hidrocarbonetos alifáticos, entre -10 e 100°C, de preferência entre 20 - 50°C, com ácidos halogenados de fórmula geral III

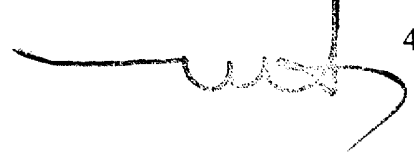


em que, X = Cl, Br ou I e R³ = H ou pode ser o radical COR⁴, com R⁴ = -R⁵-CH₃, -R⁵-CO-X, em que R⁵ = -(CH₂)_n- com n = 0 - 10, preferencialmente, 0 - 5, ou pode ser um radical cicloalifático, aralifático ou aromático, eventualmente substituído.

Os tempos de reacção situam-se entre 0,5 - 5 h, à temperatura de reacção preferida de 20 - 50°C, embora geralmente, abaixo das 3 h, no intervalo de 1,5 - 2,5 h.

Como solventes eventualmente utilizados são apropriados éteres alifáticos, cicloalifáticos ou cíclicos como, em especial, éter dietílico, tetra-hidrofurano ou dioxano, e hidrocarbonetos, eventualmente halogenados, como pentano, hexano, heptano, octano, decano, assim como os seus isómeros; cloreto de metileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, dicloreto de etileno, percloroeto de etileno. Preferencialmente, são utilizados hidrocarbonetos puros, com 6 - 10 de átomos de C, com um ponto de ebulição relativamente baixo, toxicologicamente inofensivos, e éteres dialquílicos com 4 - 8 átomos de C.

Os halogenetos de estanho II utilizados de acordo com a invenção, são produtos vulgarmente comercializados, com graus de pureza >95%.



Como ácidos halogenados inorgânicos e/ou orgânicos são utilizados, de acordo com a invenção, cloreto de hidrogénio, brometo de hidrogénio, iodeto de hidrogénio, os halogenetos de ácidos de séries orgânicas homólogas de ácidos mono e policarboxílicos, como em especial, cloreto de acetilo, cloreto de propionilo, cloreto de butirilo, cloreto de valeroilo, cloreto de octilo, cloreto de malonilo, cloreto de succinilo.

São igualmente utilizados halogenetos de ácidos cicloalifáticos e aromáticos derivados do ácido benzóico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido fenilenodiacético, assim como, as suas variantes hexa-hidro.

De acordo com a invenção, são preferidos os cloretos de ácidos de ácidos monocarboxílicos de cadeia curta, como especialmente, cloreto de acetilo, cloreto de n-propionilo, cloreto de n-butirilo, cloreto de benzoilo.

A reacção pode decorrer dentro de outro intervalo de temperatura de -10 a 100°C, eventualmente à pressão normal, sob refluxo do solvente, possivelmente no reactor de pressão, no qual a pressão do sistema é auto-regulada.

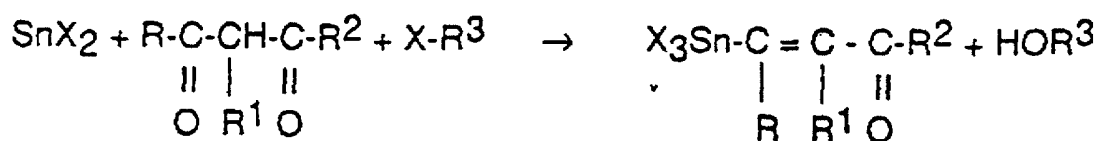
Para evitar a ocorrência de reacções secundárias e por motivos técnicos inerentes ao processo, nomeadamente os tempos de reacção e condução do processo, são preferidas temperaturas de reacção de 10 - 80°C, em especial, de 20 - 50°C, sob pressão normal.

Segundo o processo preferido de acordo com a invenção, os halogenetos de estanho-II, de preferência, cloreto de estanho II e uma 1,3-dicetona de fórmula geral II, são colocados sob gás inerte e exclusão de humidade, à temperatura ambiente, eventualmente mediante utilização de um solvente, e os ácidos halogenados ou os halogenetos de ácidos preferidos de acordo com a invenção, adicionados à mistura de reacção intensivamente agitada.

A temperatura de reacção pode resultar das velocidades de doseamento e/ou do arrefecimento externo auxiliar ou da refrigeração por vaporização por refluxo do solvente.

Após a adição do ácido halogenado é, em geral, suficiente uma pós-reacção de 2 - 3 horas, à temperatura de reacção mencionada, mediante constante mistura (por exemplo, mexendo), para completar a reacção.

A relação dos componentes halogeneto de estanho II: composto de fórmula II: ácido halogenado de fórmula III, é preferencialmente inserida em quantidades equimolares, segundo a equação da reacção,



em que os substituintes têm o significado mencionado. Excessos de cada um dos componentes embora possíveis, não são preferidos de acordo com a invenção, uma vez que, poderiam ser necessárias etapas de purificação adicionais para obtenção do produto final.

No caso da utilização de solventes, a sua quantidade é medida de forma a que seja garantido um correcto desenrolar do processo (mistura, dissipação do calor da reacção). No entanto, uma vez que, o produto da reacção deve resultar da mistura de reacção de forma o mais quantitativa possível, a quantidade de solvente deve ajustar-se à solubilidade do produto.

Quando se trabalha em condições de refluxo, o solvente pode ser imediatamente eliminado na totalidade ou em parte, eventualmente abaixo da pressão normal, possivelmente destilado com auxílio de um gás inerte conduzido através da mistura de reacção, onde também o composto HOR^3 , formado segundo a equação da reacção, pode, desde que destilado sob as condições referidas, ser eliminado.

Desde que o produto da reacção surja imediatamente como um precipitado sólido, este pode ser separado de produtos secundários, como HOR^3 , segundo métodos usuais (por exemplo, filtração) e libertado por secagem de quantidades de solvente ainda persistentes. De um modo geral, o grau de pureza do produto assim obtido é suficiente

para posterior utilização. Para obtenção de graus de pureza superiores, lava-se ainda uma ou mais vezes com pouco solvente.

Caso o produto final surja - num processo reaccional sem solvente ou após este ser eliminado prematuramente da mistura de reacção - como uma mistura viscosa ou semi-cristalina, a cristalização pode ser acelerada por adição de pequenas quantidades de éteres ou hidrocarbonetos, sendo então possível eliminar simultaneamente produtos secundários, como o HOR³.

Um tratamento posterior com agentes absorventes, como carvão activado, torna-se, em regra, desnecessário.

Os compostos de acordo com a invenção de fórmula geral I, são produtos intermediários valiosos para a preparação de novos agentes protectores de plantas e camadas anti-encrustação, nos quais podem eventualmente ser incorporados na estrutura polimérica, assim como comónómeros com acção estabilizante em copolímeros de PVC ou como comónómeros com acção catalisadora ou como catalisadores na preparação de espumas de poliuretano ou de massas de silicone.

Através dos exemplos que se seguem, o processo para a preparação dos compostos de fórmula geral (I), de acordo com a invenção, é esclarecido com mais detalhe.

Exemplos

Exemplo 1

94,8 g (0,5 mol) de cloreto de estanho-II e 50 g (0,5 mol) de acetilacetona foram colocados, à temperatura ambiente, em 200 ml de éter dietílico. No intervalo de 15 min foram adicionados 39,3 g (0,5 mol) de cloreto de acetilo. A temperatura elevou-se para 36°C. Após 2 h de pós-reacção à temperatura ambiente, os cristais brancos precipitados foram filtrados e lavados duas vezes com 50 ml de éter dietílico. Após secagem no

vácuo, foram isolados 88 g (57% da teoria) de tricloreto de 1-metil-but-1-en-3-onilo estanho ($\text{Cl}_3\text{Sn}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$), com um ponto de fusão de 129 - 130°C.

Da água-mãe, puderam ainda ser recuperados mais 45 g (29% da teoria), por adição de 200 ml de n-pentano.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,51$ (s, 3H, $\text{Sn}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}$, $^3J_{\text{Sn}} = 144$ Hz),
2,63 (s, 3H, $\text{CO}-\text{CH}_3$), 7,24 - 7,29 (m, 1H, H_{vinilo} , $^3J_{\text{Sn}} = 420$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22,3$ ($=\text{C}-\text{CH}_3$), 28,6 ($\text{CO}-\text{CH}_3$), 133,9 ($\text{C}=\text{CH}$),
168,4 ($=\text{C}-\text{CH}_3$), 201,1 ($\text{C}=\text{O}$).

Exemplo 2

94,8 g (0,5 mol) de cloreto de estanho-II e 50 g (0,5 mol) de acetilacetona foram colocados em 200 ml de n-pentano, à temperatura ambiente. Dentro de 15 min foram adicionados 61 g (0,5 mol) de brometo de acetilo. Depois de 2 h de pós-reacção, à temperatura ambiente, os cristais precipitados foram separados, lavados com éter dietílico e secos no vácuo.

Foram isolados 141 g (80% da teoria) de dicloreto de 1-metil-but-1-en-3-onilo brometo de estanho ($\text{BrCl}_2\text{Sn}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$), com um ponto de fusão de 119°C. O rendimento foi aumentado para >95%, através da concentração da água-mãe e nova cristalização.

Exemplo 3

94,8 g (0,5 mol) de cloreto de estanho-II e 50 g (0,5 mol) de acetilcetona foram misturados, à temperatura ambiente. Dentro de 45 min, foram adicionados 39,3 g (0,5 mol) de cloreto de acetilo, elevando-se a temperatura para 45°C. A mistura de reacção

altamente viscosa, parcialmente cristalina foi agitada durante 2 h, feita reagir com 50 ml de n-pentano e o sólido resultante separado. Depois de lavar com 100 ml de n-pentano e secar, foram isolados 140 g (92% da teoria) de tricloreto de 1-metil-but-1-en-3-onilo estanho.

Exemplo 4

94,8 g (0,5 mol) de cloreto de estanho-II e 81,1 g (0,5 mol) de benzoilacetona foram colocados em 200 ml de éter dietílico, à temperatura ambiente. Dentro de 15 min foram adicionados 39,3 g (0,5 mol) de cloreto de acetilo, tendo-se registado um aumento de temperatura para 36°C. Após 2 h de pós-reacção à temperatura ambiente, o precipitado cristallino ligeiramente amarelo foi separado, lavado duas vezes com 50 ml de éter dietílico e seco no vácuo.

Foram isolados 110 g (60% da teoria) de tricloreto de 1-metil-prop-1-en-3-onilo-3-fenilo estanho ($\text{Cl}_3\text{Sn}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{Ph}$), com um ponto de fusão de 206 - 208 °C, elevando-se o rendimento para >90% por concentração da água-mãe.

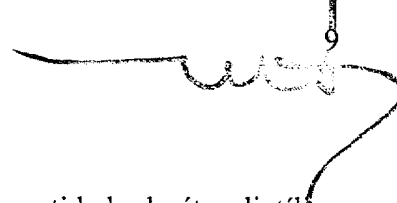
Teor-Cl: 28,3% calculado; 28,7% teórico.

$^1\text{H-NMR}$ (acetona- d_6): $\delta = 2,55$ (s, 3H, $\text{Sn}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}$, $^3J_{\text{Sn}} = 148$ Hz),
7,68 - 8,47 (m, 5H_{arom}, 1H_{vinilo})

$^{13}\text{C-NMR}$ (acetona- d_6): $\delta = 22,2$ ($=\text{C}-\text{CH}_3$), 125,3, 130,7, 131,8, 133,7
(C_{arom}), 137,9 ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$), 185,1 ($=\text{C}-\text{CH}_3$), 191,7 ($\text{C}=\text{O}$).

Exemplo 5

94,8 g (0,5 mol) de cloreto de estanho-II foram colocados em 200 ml de éter dietílico e adicionados 81,1 g (0,5 mol) de benzoilacetona. Dentro de 15 min, foram adicionados 61 g (0,5 mol) de brometo de acetilo, elevando-se a temperatura da reacção para 38°C. Depois de 2 h de pós-reacção à temperatura ambiente, o precipitado cristallino



ligeiramente amarelo foi filtrado, lavado com uma pequena quantidade de éter dietílico (2 x 20 ml) e seco em vácuo.

Foram isolados 104 g (50% da teoria) de dicloreto de 1-metil-prop-1-en-3-onilo-3-fenilo brometo de estanho ($\text{BrCl}_2\text{Sn}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{Ph}$), com um ponto de fusão de 199 - 201 °C, sendo o rendimento aumentado para >90%, por processamento de água-mãe.

Teor-Sn: 28,3% calculado; 28,6% teoria.

Exemplo 6

94,8 g (0,5 mol) cloreto de estanho II foram colocados em 200 ml de éter dietílico e adicionados 50 g (0,5 mol) de acetilacetona. Dentro de 15 min foram adicionados 70 g (0,5 mol) cloreto de benzoilo, elevando-se a temperatura para 30°C. Após 3 h de pós-reacção, sob temperatura de refluxo, o precipitado cristalino branco foi separado e seco no vácuo.

Foram isolados 113 g (73% da teoria) de tricloreto de 1-metil-but-1-en-3-onilo estanho, com um ponto de fusão de 128 - 129 °C.

Exemplo 7

Procedimento análogo ao exemplo 6: em vez de cloreto de benzoilo foram adicionados 45,3 g (0,5 mol) de cloreto do ácido acrílico. O rendimento foi de 80% da teoria.

Exemplo 8

Procedimento análogo ao exemplo 6: em vez de cloreto de benzoilo foram adicionados 38,7 g (0,26 mol) de cloreto do ácido ciclo-hexanocarboxílico. O rendimento do produto directamente precipitado foi de 41 g (50% da teoria), que se elevou para >95% da teoria, por concentração adicional do filtrado.

Exemplo 9

Procedimento análogo ao exemplo 6: em vez de 0,5 mol de cloreto de benzoilo foram adicionados 0,25 mol de dicloreto do ácido ftálico. O rendimento foi de cerca de 90%, embora contaminado com ácido ftálico.

Exemplo 10

Procedimento análogo ao exemplo 6: da reacção de 50 g (0,26 mol) de cloreto de estanho-II e 26,5 g (0,26 mol) de acetilacetona com 44 g (0,26 mol) de cloreto do ácido cinâmico em 150 ml de éter dietílico, foram isolados, em rendimento quantitativo, 81,4 g de tricloreto de 1-metil-but-1-en-3-onilo estanho.

Exemplo 11

39,8 g (0,21 mol) de cloreto de estanho II e 21,0 g (0,21 mol) de acetilacetona foram colocados em 200 ml de éter dietílico. Dentro de 15 min foram adicionados, sob agitação e à temperatura ambiente, 38,8 g (0,21 mol) de brometo de benzoilo, registando-se um aumento de temperatura para a temperatura de refluxo. Após 1 h de pós-reacção à temperatura de refluxo, arrefeceu-se e o precipitado cristalino foi separado. Foram isolados 48 g (65% da teoria) de dicloreto de 1-metil-but-1-en-3-onilo brometo de estanho ($\text{BrCl}_2\text{Sn}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,51$ (s, 3H, $\text{Sn}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}$), $^3J_{\text{Sn}} = 140$ Hz), 2,63 (s, 3H, $\text{CO}-\text{CH}_3$), 7,16 - 7,25 (m, 1H, H_{vinilo}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22,3$ ($=\text{C}-\text{CH}_3$, $^2J_{\text{Sn}} = 97$ Hz), 28,7 ($\text{CO}-\text{CH}_3$), 133,7 ($\text{C}=\text{CH}$, $^2J_{\text{Sn}} = 89$ Hz), 168,8 ($=\text{C}-\text{CH}_3$, $^1J_{\text{Sn}} = 1006$ Hz), 200,8 ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{Sn}} = 83$ Hz)

Exemplo 12

Procedimento análogo exemplo 6: da reacção de 22,4 g (0,08 mol) de brometo de estanho-II e 8,0 g (0,08 mol) de acetilacetona com 9,8 g (0,08 mol) de brometo de acetilo em 200 ml de éter dietílico, foram isolados, após concentração da solução de reacção, 34,0 g (96% da teoria) de tribrometo de 1-metil-but-1-en-3-onilo estanho ($\text{Br}_3\text{Sn}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$), com um ponto de fusão de 110 - 112 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,47$ (s, 3H, $\text{Sn}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}$), $^3J_{\text{Sn}} = 140$ Hz),
2,63 (s, 3H, $\text{CO}-\text{CH}_3$), 7,09 - 7,11 (m, 1H,
 H_{vinilo} , $^3J_{\text{Sn}} = 391$; 407 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22,3$ ($=\text{C}-\text{CH}_3$, $^2J_{\text{Sn}} = 96$ Hz), 28,9 ($\text{CO}-\text{CH}_3$),
133,7 ($\text{C}=\text{CH}$, $^2J_{\text{Sn}} = 77$ Hz), 168,2 ($=\text{C}-\text{CH}_3$)
200,7 ($\text{C}=\text{O}$).

Exemplo 13

Procedimento análogo ao exemplo 6: da reacção de 26,6 g (0,096 mol) de brometo de estanho-II e 9,6 (0,096 mol) de acetilacetona com 7,6 g (0,096 mol) de cloreto de acetilo em 200 ml de éter dietílico, foram isolados, após concentração da solução de reacção, 36,4 g (96% da teoria) de cloreto de 1-metil-but-1-en-3-onilo dibrometo de estanho ($\text{Br}_2\text{ClSn}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$), com um ponto de fusão de 112 - 115 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,48$ (s, 3H, $\text{Sn}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}$, $^3J_{\text{Sn}} = 140$ Hz),
2,63 (s, 3H, $\text{CO}-\text{CH}_3$), 7,08 - 7,22 (m, 1H, H_{vinilo}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22,4$ ($=\text{C}-\text{CH}_3$, $^2J_{\text{Sn}} = 96$ Hz), 28,9 ($\text{CO}-\text{CH}_3$),
133,3 ($\text{C}=\text{CH}$, $^2J_{\text{Sn}} = 78$ Hz), 168,8 ($\text{C}=\text{CH}_3$)
200,8 ($\text{C}=\text{O}$).

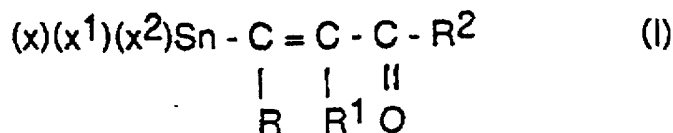
Lisboa, 21 JUN. 2001



Dra. Maria Silvina Ferreira
Agente Oficial do Instituto Industrial
R. Costa Gomes, 2 - 1600-001 LISBOA
Telefs. 213 851330 - 2138150 50

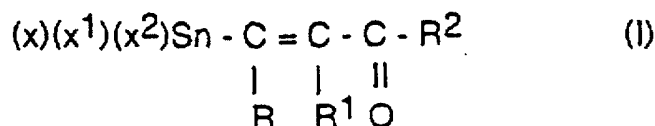
REIVINDICAÇÕES

1. Compostos de fórmula geral (I)

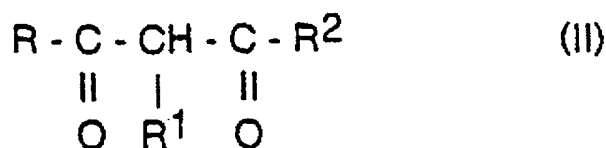


em que, R, R² podem ser hidrocarbonetos iguais ou diferentes, eventualmente substituídos, R¹ = H, R ou R² e X, X¹, X² podem ser, iguais ou diferentes, cloro, bromo ou iodo.

2. Compostos de fórmula geral I, em que R, R² são grupos alquilo, com 1 - 5 átomos de C, iguais ou diferentes, eventualmente substituídos, grupos arilo com 6 - 12 átomos de C, grupos alquilarilo ou grupos arilalquilo com 7 - 12 átomos de C e X, X¹, X² são cloro ou bromo.
3. Compostos de fórmula geral I, em que R, R² são grupos metilo, R¹ hidrogénio e X, X¹, X², iguais ou diferentes, cloro ou bromo.
4. Processo para a preparação de compostos de fórmula geral



em que, R, R² podem ser hidrocarbonetos iguais ou diferentes, eventualmente substituídos, R¹ = H, R ou R² e X, X¹, X² podem ser, iguais ou diferentes, cloro, bromo ou iodo, por reacção de um composto de fórmula geral II



em que, R, R¹, R² têm o significado mencionado, com um composto de fórmula (IV) SnX₂, em que X pode ser cloro, bromo ou iodo, eventualmente com utilização de um solvente orgânico, anidro e inerte, e ácidos halogenados de fórmula geral (III) X-R³, em que X = cloro, bromo ou iodo e R³ pode ser o radical -C(O)-R⁴, com R⁴ = -R⁵-CH₃, -R⁵-C(O)X, em que R⁵ = -(CH₂)_n-, com n = 0 - 10 ou pode ser um radical cicloalifático, aromático ou aralifático, eventualmente substituído, a temperaturas de 0 - 100°C e subsequente isolamento dos compostos de fórmula geral (I), segundo processos em si conhecidos.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de, nos compostos de fórmula geral (II) utilizados, R, R² poderem ser grupos alquilo com 1 - 5 átomos de C, iguais ou diferentes, eventualmente substituídos, grupos arilo com 6 - 12 átomos de C, grupos alquilarilo ou grupos arilalquilo com 7 - 12 átomos de C e X, X¹, X² cloro, bromo ou iodo.
6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de, nos compostos de fórmula geral (II) utilizados, R, R² serem grupos metilo, R¹ hidrogénio e X, X¹, X², iguais ou diferentes, cloro ou bromo.
7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de, como ácidos halogenados serem utilizados compostos de fórmula geral (III), em que R³ é um grupo acilo com 1 - 4 átomos de C ou o radical benzoilo e X é cloro, bromo ou iodo.
8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de, a reacção decorrer na presença de éteres ou, eventualmente, hidrocarbonetos clorados, a temperaturas de 10 - 80 °C.
9. Compostos de fórmula geral (I), preparados segundo um dos processo das reivindicações 4 - 8.
10. Utilização de compostos de fórmula geral (I), para a preparação de agentes protectores de plantas, camadas anti-encrustação, estabilizadores de plásticos,

catalisadores para a preparação de espumas de poliuretano e para reticulação de sistemas de silicone e para a produção de camadas dotadas ou não dotadas de óxido de estanho sobre vidro, materiais cerâmicos, plásticos ou pedras naturais.

Lisboa, 21 JUN. 2001



Dra. Maria Silvina Ferreira
Agente Oficial de Patentes e Marcas
R. Coelho, 50 - 1.º andar - 1050-150 LISBOA
Telefs. 213 851 339 - 213 81 50 50