

314650

P. 29.441

Case 515 Spain

25 JUN 1965



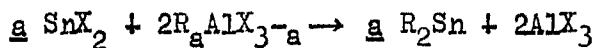
MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
PATENTE DE INVENCION  
en  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de M & T CHEMICALS INC., entidad norteamericana, establecida en Rahway, Nueva Jersey, Estados Unidos de América, por:

"EL PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS DE ORGANOESTAÑO"

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para preparar compuestos de organo-estaño. Más específicamente, se refiere a una técnica para producir compuestos de diorgano-estaño con gran rendimiento.

5 Según algunos de sus aspectos, el procedimiento de este invento para preparar  $R_2Sn$  por la reacción



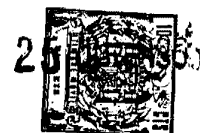
10 en la cual R es un radical de hidrocarburo, X es un halógeno activo, y  $a$  es un número entero 1-3, comprende hacer



reaccionar  $R_aAlX_{3-a}$  con  $SnX_2$  en una mezcla de reacción que contiene el compuesto Q, seleccionado de entre el grupo que consta de tetrahidrofurano, tetrahidropirano, 2-metil tetrahidropirano, 2-metil tetrahidrofurano, 2-  
5 etoxi tetrahidropirano, tetrahidrofurfuril etil eter, dihidropirano, y N-metil morfolina, formándose así el producto  $R_2Sn$ ; y recuperar el  $R_2Sn$  de dicha mezcla de reacción.

Los compuestos que pueden usarse en la práctica de este invento, incluyen el  $R_aAlX_{3-a}$  en la cual  $a$  puede ser un número entero 1, 2, ó 3, y X puede ser un haluro activo preferiblemente cloro y bromo. El compuesto  $R_aAlX_{3-a}$  puede incluir así compuestos  $RAlX_2$ ,  $R_2AlX$  y  $R_3Al$  y mezclas de éstos.

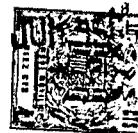
15 En este compuesto, R puede ser un radical de hidrocarburo seleccionado preferiblemente de entre el grupo que consta de alquilo, alquenilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo, alcarilo, incluyéndose tales radicales cuando son substituídos de forma inerte. Cuando R  
20 es alquilo, puede ser típicamente alquilo de cadena lineal o alquilo ramificado, que incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-amilo, neopentilo, isoamilo, n-exilo, isoexilo, heptilos, octilos, decilos, dodecilos, tetradeci  
25 lo, octadecilo, etc. El alquilo preferido incluye el alquilo más bajo, esto es, que tiene menos de 8 átomos de carbono aproximadamente, esto es, octilos y más bajos. Cuando R es alquenilo, puede ser típicamente vinilo, ali  
30 lo, 1-propenilo, metalilo, buten-1-ilo, buten-2-ilo, buten-3-ilo, penten-1-ilo, exenilo, heptenilo, octenilo,



decenilo, dodecenilo, tetradecenilo, octadecenilo, etc.  
Cuando R es cicloalquilo, puede ser típicamente ciclope  
tilo, cicloexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, etc. Cuando  
R es aralquilo, puede ser típicamente bencilo,  $\beta$ -fenile  
5 tilo,  $\gamma$ -fenilpropilo,  $\beta$ -fenilpropilo, etc. Cuando R es  
arilo, puede ser típicamente fenilo, naftilo, etc. Cuando  
R es alcarilo, puede ser típicamente tolilo, xililo, p-  
etilfenilo, p-nonilfenilo, etc. R puede estar substituido  
de forma inerte, por ejemplo, puede llevar un substituyen  
10 te no reactivo, tal como alquilo, arilo, cicloalquilo,  
aralquilo, alcarilo, alqueno, eter, halógeno, nitro, es  
ter, etc. Alquilos substituidos típicos, incluyen el 3-clo  
ropropilo, 2-etoxi-etilo, carboetoximetilo, etc. Alqueni  
los substituidos incluyen 4-clorobutilo,  $\gamma$ -fenil-prope  
15 nilo, cloroalilo, etc. Cicloalquilos substituidos incluyen  
el 4-metilcicloexilo, 4-clorocicloexilo, etc. Arilos subs  
tituidos de forma inerte, incluyen clorofenilo, anisilo,  
bifenilo, etc. Aralquilo substituido de forma inerte, in  
cluye clorobencilo, p-fenilbencilo, p-metilbencilo, etc.  
20 Alcarilo substituido de forma inerte, incluye el 3-cloro-  
5-metilfenilo, 2,6-di-terc-butil-4-clorofenilo, etc.

Compuestos ilustrativos típicos  $R_aAlX_{3-a}$  inclu  
yen:

Dicloruro de metil aluminio  
25 Dibromuro de metil aluminio  
Dicloruro de etil aluminio  
Dibromuro de etil aluminio  
Dicloruro de n-propil aluminio  
Dibromuro de n-propil aluminio  
30 Dicloruro de i-propil aluminio



	Dicloruro de n-butyl aluminio
	Dicloruro de i-butyl aluminio
	Dicloruro de n-amil aluminio
	Dibromuro de n-amil aluminio
5	Dicloruro de n-exil aluminio
	Dicloruro de 2-etilexil aluminio
	Dibromuro de n-octil aluminio
	Dicloruro de vinyl aluminio
	Dicloruro de alil aluminio
10	Dicloruro de cicloexil aluminio
	Dicloruro de fenil aluminio
	Dibromuro de fenil aluminio
	Cloruro de dimetil aluminio
	Cloruro de dietil aluminio
15	Bromuro de dietil aluminio
	cloruro de di-n-propil aluminio
	Cloruro de di-i-propil aluminio
	Cloruro de di-n-butyl aluminio
	Cloruro de di-i-butyl aluminio
20	Bromuro de di-n-amil aluminio
	Cloruro de di-n-amil aluminio
	Cloruro de di-n-exil aluminio
	Bromuro de di-n-octil aluminio
	Cloruro de di-2-etilexil aluminio
25	Cloruro de divinil aluminio
	Cloruro de dialil aluminio
	Cloruro de dicicloexil aluminio
	Bromuro de dicicloexil aluminio
	Cloruro de difenil aluminio
30	Trimetil aluminio



- 5
- Trietil aluminio
  - Tri-n-propil aluminio
  - Tri-i-propil aluminio
  - Tri-n-butil aluminio
  - Tri-i-butil aluminio
  - Tri-n-amil aluminio
  - Tri-n-octil aluminio
  - Tri-2-etilexil aluminio
  - Trivinil aluminio

10

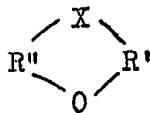
  - Trialil aluminio
  - Tricicloexil aluminio
  - Trifenil aluminio

15 Los compuestos preferidos que pueden emplearse, son los  $R_3Al$  y preferiblemente aquellos en que R es un alquilo más bajo. Son preferidos el tributil aluminio y el tri-n-octil aluminio.

20 El compuesto preferido  $SnX_2$  es cloruro estannoso o bromuro estannoso. Preferiblemente, el X es el mismo en  $SnX_2$  como en  $R_aAlX_{3-a}$ , y preferiblemente cloro.

En la práctica del procedimiento de este invento, el  $SnX_2$  y el  $R_aAlX_{3-a}$  se hacen reaccionar en presencia del compuesto Q como se describe posteriormente.

25 El compuesto Q, como se usa esta expresión en la memoria con el fin de abreviar, incluye éteres cíclicos que contienen 5-6 miembros en el anillo con un átomo de hidrógeno por lo menos, unido a cada átomo de carbono en el anillo, y que tiene la fórmula





en la cual X es un grupo metileno o un grupo N-alquilo;  
R'' es un radical de hidrocarburo alifático saturado di-  
valente, no substituído; R' es un radical etileno, un ra-  
dical de hidrocarburo divalente etilénicamente no satura-  
do, un radical metileno, o =CHR''', (siendo R''' hidróge-  
no o un radical alifático); y O es oxígeno. Cuando X es  
N-alquilo, el anillo contendrá seis miembros con X y O  
en una posición 1:4 con respecto el uno al otro.

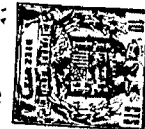
Los compuestos incluídos dentro de esta defini-  
ción son el tetrahidrofurano, tetrahidropirano, 2-metilte-  
trahidrofurano, 2-etoxitetrahidropirano, tetrahidrofurfu-  
ril etil eter, dihidropirano, y N-metilmorfolina (inclu-  
yendo tales compuestos cuando están substituídos en forma  
inerte). El compuesto Q lleva como substituyente grupos  
inertes, esto es, grupos que no son reactivos con haluros  
organomagnésicos, o con cualquiera de los componentes y  
productos de las mezclas de reacción del presente procedi-  
miento. Substituyentes inertes ilustrativos incluyen gru-  
pos alquilo substituídos y no-substituídos arilo, alcoxi  
y ariloxi (incluyendo los substituyentes derivados de ellos,  
que no son reactivos respecto a otros componentes de la  
mezcla de reacción, como se especificó en la Memoria).  
Cuando el nitrógeno reemplaza a un átomo de carbono en el  
anillo en X, el átomo de nitrógeno debe substituirse con  
un grupo, tal como un grupo alquilo, que es no reactivo  
respecto a los reaccionantes o productos de reacción.

Es una característica del compuesto Q, que el  
oxígeno es utilizable para ceder electrones, esto es,  
los electrones  $\overline{\wedge}$  libres presentes en el oxígeno, son uti-  
lizables para coordinar con el reactivo de Grignard. Cual



quiera de los grandes grupos de bloqueo en los átomos de carbono adyacentes al oxígeno del anillo, pueden perjudicar la disponibilidad de estos electrones y la reactividad del compuesto para formar un complejo y ayudar a la reacción. Además de los compuestos indicados anteriormente que son apropiados como compuesto Q, otros compuestos equivalentes, que satisfacen los requisitos de este agente formador de complejos y disolvente, serán evidentes a los especialistas en la técnica de la presente Memoria descriptiva. Ya que el compuesto Q, actúa también como disolvente, un compuesto Q que tiene un alto punto de fusión, puede usarse en la práctica de este invento, pero si se usa como disolvente, el alto punto de fusión (por ejemplo superior a 90°C), puede causar dificultades para llevar a cabo la reacción. Preferiblemente, Q debe estar presente, por lo menos, en la cantidad de 2 moles de Q por mol de  $R_aAlCl_{3-a}$  aproximadamente. Puede emplearse un exceso de Q sobre esta cantidad, y el exceso sirve como disolvente de la reacción. Si se desea, un disolvente de hidrocarburo inerte, tal como ciclohexano, benceno, xileno, etc. puede emplearse como disolvente de la reacción en lugar de o además del compuesto Q en exceso.

Los distintos componentes de la mezcla de reacción, por ejemplo  $R_aAlX_{3-a}$  pueden formar complejos con y en una solución de Q, por ejemplo  $R_3Al.nQ$  en Q, en la cual n es un entero pequeño, típicamente 1-3. Lo mismo los reaccionantes que los productos pueden existir como complejos con una o mas moles de Q, por ejemplo,  $SnCl_2.nQ$ ;  $R_2Sn.nQ$ ;  $AlX_3.nQ$ , etc. Por conveniencia, las ecuaciones de la reacción pueden escribirse sin referencia al compuesto Q, que

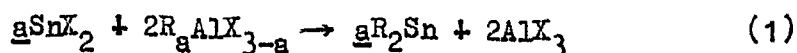


puede estar presente.

La reacción se lleva a cabo preferiblemente (preferiblemente en atmósfera inerte, por ejemplo nitrógeno), añadiendo al recipiente de reacción el  $R_aAlX_{3-a}$  a usarse en la reacción, en la forma de un 10%-50%, digamos 25% en peso de solución en compuesto Q. Al recipiente de reacción, equipado preferiblemente, con agitación, termómetro y condensador de reflujo, se añade preferiblemente, de forma lenta y con agitación, el  $SnX_2$  preferiblemente en la forma de un 5%-30%, digamos 15% en peso de solución en Q. El  $SnX_2$  se añadirá al recipiente de reacción en  $\pm 10\%$  de la cantidad equivalente, esto es, en cantidad de  $a$  moles  $\pm 10\%$  aproximadamente, por cada dos moles de  $R_aAlX_{3-a}$ .

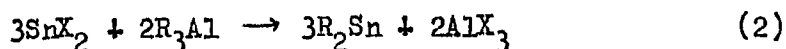
La adición puede llevarse a cabo lentamente durante 30-60 minutos, digamos 30 minutos, a  $25^\circ C$ - $65^\circ C$ , digamos  $30^\circ C$ - $35^\circ C$ . Después de completar la adición, la mezcla de reacción se agita a la temperatura ambiente durante 30-60 minutos, digamos 60 minutos. La hidrólisis se efectúa enfriando y diluyendo con 75-100 partes, digamos 100 partes de agua, a  $20^\circ C$ - $60^\circ C$ , digamos  $25^\circ C$ , preferiblemente conteniendo ácido, digamos ácido clorhídrico en cantidad suficiente para obtener una solución del 1%-10%, digamos 5%.

Durante la adición, se produce la siguiente reacción

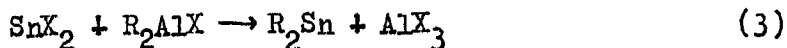


o más específicamente

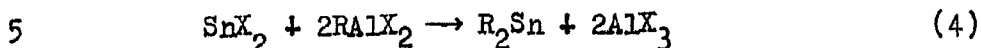
514650



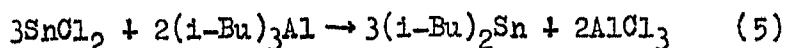
o



o



o típicamente



La solución del producto  $\text{R}_2\text{Sn}$  en el compuesto  
10 Q, se separa de la mezcla de reacción y se seca. La mezcla de reacción se extrae con el líquido de extracción, corrientemente el compuesto Q, un hidrocarburo, tal como exano, etc. o un eter tal como etil eter, y al extracto se combina con la solución separada, la cual se seca a  
15 continuación. El producto  $\text{R}_2\text{Sn}$  se recupera del extracto seco por destilación.

La solución del producto  $\text{R}_2\text{Sn}$  en la forma de su complejo con Q, se recupera preferiblemente como tal. Este complejo, es útil como un compuesto intermedio en la pre-  
20 paración de otros compuestos de órgano-estaño, tal como el  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$ , etc. La solución del  $\text{R}_2\text{Sn} \cdot n\text{Q}$  en Q, es una composición preferida a causa de su estabilidad relativamente alta y fácil manejo. Las soluciones son típicamente coloreadas y la presencia del color característica, es una  
25 indicación indudable de la presencia del compuesto deseado. Los colores varían según los substituyentes, pero los complejos preferidos en los cuales R es un alquilo más bajo, son típicamente de un verde oscuro.

La práctica de este invento, es evidente por re-  
30 visión de los siguientes ejemplos, en los cuales todas las

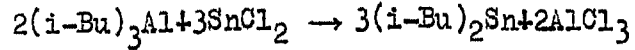
314650

25

partes son partes en peso a menos que se especifique lo contrario:

EJEMPLO 1

5



Toda la reacción transcurrió en atmósfera de nitrógeno. Una solución de 11,9 partes (0,06 moles) de trisobutil aluminio en 45 partes de tetrahidrofurano, se colocó en un matraz de tres bocas, equipado con un motor de aire, agitador, termómetro, alargadera o adaptador de tubo en Y, embudo de adición, condensador de agua y tubo de secado. Se adicionó lentamente con agitación al matraz, durante un periodo de 30 minutos, permaneciendo la temperatura entre 30-35°C, una solución de 17 partes (0,09 moles) de cloruro estannoso, en 90 partes de tetrahidrofurano. Después de las primeras gotas, la solución toma un color verde muy obscuro. La mezcla se agitó durante una hora más, a la temperatura ambiente, y a continuación se mantuvo a reflujo durante 45 minutos más.

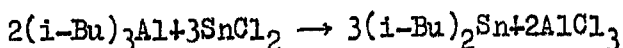
Después de enfriar la mezcla a la temperatura ambiente, se añadieron lentamente 100 partes de una solución de clorhídrico al 5%, aumentando la temperatura a 60°C. durante la adición. Cuando se ensayó la solución resultante, para comprobar la presencia de diisobutiles taño, se encontró una cantidad de 0,034 moles ( 38% del teórico).

30

314650



## EJEMPLO 2



5                    Se llevó a cabo un ejemplo comparativo sin tener en cuenta el procedimiento del presente invento. Toda la reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno. Se cargaron 11,3 partes (0,06 moles) de cloruro estannoso, y 38,5 partes de cicloexano, en un matraz de tres bocas, equipado con un motor de aire, agitador, termómetro, 10                    alargadera de tubo en Y, embudo de adición, condensador de agua, y un tubo de secado. Con agitación, se adicionó en el matraz una solución de 7,88 partes (0,04 moles), de triisobutilaluminio en 38,5 partes de cicloexano, durante 15                    un periodo de 30 minutos, permaneciendo la temperatura entre 32°C-35°C. El color de la solución cambió progresivamente de amarillo pálido a ambar oscuro. Se adicionó en una porción, 2,34 partes (0,04 moles) de cloruro sódico sólido y la mezcla se agitó durante una hora más, a la 20                    temperatura ambiente. Durante este periodo, el color de la mezcla se hizo más oscuro. Se añadió a la mezcla 120 partes de HCl al 5%. Se utilizó un baño de agua helada para mantener la temperatura entre 30°C-35°C.

                    Después de diluir la mezcla con 77 partes de cicloexano, se pasó aire comprimido por la mezcla durante 25                    30 minutos, cambiando el color de ámbar oscuro a amarillo pálido. Se añadieron 95 partes de amoníaco acuoso concentrado y el precipitado blanco que se formó, se recogió y secó en un horno circulatorio a 50°C. durante varias horas. La cantidad de producto obtenido, fue inferior a 0,5 30



gr. (3,3%).

EJEMPLO 3



Toda la reacción transcurrió en atmósfera de nitrógeno. Una solución de 27 partes (0,18 moles) de dicloruro de n-butilaluminio, en un matraz de tres bocas, 10 equipado con un motor de aire, agitador, termómetro, alar gadera de tubo en Y, embudo de adición, condensador de agua y tubo de secado. Con agitación, se añadió lentamente al matraz durante un periodo de 30 minutos, permaneciendo la temperatura entre 30°C-35°C, una solución de 17 partes (0,09 moles) de cloruro estannoso en 90 partes de tetrahidrofurano. Después de las primeras gotas, la solución tomó un color verde muy obscuro. La mezcla se agitó durante una hora más, a la temperatura ambiente, y luego se mantubo a reflujo durante 45 minutos.

20 Después de enfriar la mezcla a la temperatura ambiente, se añadieron lentamente 100 partes de una solución de HCl al 5%, elevándose la temperatura a 60°C. durante la adición. La mezcla se diluyó con 43,5 partes de benceno y la capa de benceno se separó, y la capa acuosa, 25 se extrajo una vez con 43,5 partes de benceno. La solución del producto, se aisló y ensayó para comprobar la presencia del di-n-butilestano. Los resultados indicaron un rendimiento de 0,068 moles de producto (75% del teórico).

30 Aunque este invento se ha ilustrado con respec-

314650



to a ejemplos específicos, numerosos cambios y modificaciones de los mismos, que entran de una forma clara dentro del espíritu del invento, serán evidentes para los especialistas en la técnica.

5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 26 de Junio de 1964, bajo el número 378.462, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

---

15

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- El procedimiento para preparar  $R_2Sn$  por la reacción  $a SnX_2 + 2R_a AlX_{3-a} \rightarrow a R_2Sn + 2AlX_3$  en la cual R es un radical de hidrocarburo, X es un halógeno activo, y  $a$  es un número entero 1-3 que comprende hacer reaccionar  $R_a AlX_{3-a}$  con  $SnX_2$  en una mezcla de reacción que contiene el compuesto Q, seleccionado de entre el grupo que

25 consta de tetrahidrofurano, tetrahidropirano, 2-metil tetil tetrahidrofurano, 2-etoxi tetrahidropirano, tetrahidrofurfuril etil eter, dihidropirano, y N-metil morfolina, formándose así el producto  $R_2Sn$ ; y recuperar el  $R_2Sn$  de dicha

30 cha mezcla de reacción.

314650



2.- El procedimiento para preparar  $R_2Sn$  por reacción del  $SnX_2$  con  $R_aAlX_{3-a}$  como se reivindicó en la reivindicación 1, en el cual Q es tetrahidrofurano.

5 3.- El procedimiento para preparar  $R_2Sn$  por reacción del  $SnX_2$  con  $R_aAlX_{3-a}$  como se reivindicó en la reivindicación 1, en la cual R es alquilo.

4.- El procedimiento para preparar  $R_2Sn$  por reacción del  $SnX_2$  con  $R_aAlX_{3-a}$  como se reivindicó en la reivindicación 1, en la cual R es un alquilo inferior.

10 5.- El procedimiento para preparar  $R_2Sn$  por reacción del  $SnX_2$  con  $R_aAlX_{3-a}$  como se reivindicó en la reivindicación 1, en la cual  $a$  es 3 y  $R_aAlX_{3-a}$  es  $R_3Al$ .

15 6.- El procedimiento para preparar  $R_2Sn$  por reacción del  $SnCl_2$  con  $R_aAlCl_{3-a}$  en la cual R es un radical de hidrocarburo y  $a$  es un número entero 1-3 que comprende hacer reaccionar  $R_aAlCl_{3-a}$  con  $SnCl_2$  en una mezcla de reacción que contiene el compuesto Q seleccionado de entre el grupo que consta de tetrahidrofurano, tetrahidropirano, 2-metil tetrahidropirano, 2-metil tetrahidrofurano, 2-etoxi tetrahidropirano, tetrahidrofurfuril etil eter, 20 dihidropirano, y N-metil morfolina, formándose así el producto  $R_2Sn$ ; y recuperar el  $R_2Sn$  de dicha mezcla de reacción.

25 7.- El procedimiento para preparar  $R_2Sn$  por reacción del  $SnCl_2$  con  $R_aAlCl_{3-a}$  como se reivindicó en la reivindicación 6 en la cual Q es tetrahidrofurano.

30 8.- El procedimiento para preparar  $R_2Sn$  por reacción del  $SnCl_2$  con  $R_aAlCl_{3-a}$  como se reivindicó en la reivindicación 6, en la cual Q es 2-metil tetrahidrofurano.



9.- El procedimiento para preparar  $R_2Sn$  por reacción del  $SnCl_2$  con  $R_aAlCl_{3-a}$  como se reivindicó en la reivindicación 6, en la cual Q es tetrahidropirano.

5 10.- El procedimiento para preparar  $R_2Sn$  por reacción del  $SnCl_2$  con  $R_aAlCl_{3-a}$  como se reivindicó en la reivindicación 6, en la cual R es alquilo.

11.- El procedimiento para preparar  $R_2Sn$  por reacción del  $SnCl_2$  con  $R_aAlCl_{3-a}$  como se reivindicó en la reivindicación 6, en la cual R es un alquilo inferior.

10 12.- El procedimiento para preparar  $R_2Sn$  por reacción del  $SnCl_2$  con  $R_aAlCl_{3-a}$  como se reivindicó en la reivindicación 6, en la cual R es butilo.

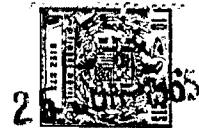
15 13.- El procedimiento para preparar  $R_2Sn$  por reacción del  $SnCl_2$  con  $R_aAlCl_{3-a}$  como se reivindicó en la reivindicación 6, en la cual  $\underline{a}$  es 1 y  $R_aAlCl_{3-a}$  es  $RAIX_2$ .

20 14.- El procedimiento para preparar  $R_2Sn$  por reacción del  $SnCl_2$  con  $R_aAlCl_{3-a}$  como se reivindicó en la reivindicación 6, en la cual  $\underline{a}$  es 2 y  $R_aAlCl_{3-a}$  es  $R_2AlX$ .

15.- El procedimiento para preparar  $R_2Sn$  por reacción del  $SnCl_2$  con  $R_aAlCl_{3-a}$  como se reivindicó en la reivindicación 6, en la cual  $\underline{a}$  es 3 y  $R_aAlCl_{3-a}$  es  $R_3Al$ .

25 16.- El procedimiento para preparar compuestos de organoestaño.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.



Esta Memoria consta de dieciséis hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 JUN 1965

P.A.

Alberto de Elz...  
For...  
*[Handwritten signature]*

314650