

374643

P - 43.496

A-248-o/S

JAB/EvdW

M&T Case 739

374643

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>F</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de BILLITON-M&T CHEMISCHE INDUSTRIE N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en 19 Louis Couperusplein, La Haya, Holanda

por: "METODO PARA PRODUCIR TRIHALUROS DE ORGANDESTAÑO"

(Clase Internacional CO7f)

13.12.69

- 1 -

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la fabricación de compuestos de trihaluro de organoestaño.

5 La invención, para la producción de trihaluros de organoestaño, comprende hacer reaccionar, como reaccionantes, ácidos trihaloestannoso, HSnX_3 , donde X es halógeno, en solución etérea, con un compuesto elegido del grupo que consta de compuestos alfa-olefínicos y compuestos cicloolefínicos, y recuperar dichos compuestos de trihaluro de organoestaño.

10 Según otro de sus aspectos, el método de la invención para la producción de trihaluros de organoestaño comprende hacer reaccionar, como reaccionantes, estaño metálico y una solución etérea de un haluro de hidrógeno, para formar eterato de ácido trihaloestannoso; hacer reaccionar dicho eterato de ácido trihaloestannoso y un compuesto elegido del grupo que consta de compuestos olefínicos alfa-insaturados y cicloolefínicos; y recuperar dicho trihaluro de organoestaño.

20 Según otro de sus aspectos, el método de esta invención para producir trihaluros de organoestaño comprende como primera etapa la preparación de dieterato de ácido trihaloestannoso, haciendo reaccionar, como reaccionantes, estaño, cloruro de hidrógeno y un éter orgánico; como segunda etapa, hacer reaccionar, como reaccionantes, dicho dieterato de ácido trihaloestannoso, producido en dicha primera etapa, y un compuesto elegido del grupo que consta de compuestos olefínicos alfa-insaturados y compuestos cicloolefínicos; y recuperar dichos compuestos de trihaluro de organoestaño.

30
374643

Según otro de sus aspectos, el método de esta invención para producir trihaluros de organoestaño comprende hacer reaccionar, como reaccionantes, en solución etérea, ácido trihaloestannoso, HSnX_3 , donde X es halógeno, y un compuesto elegido del grupo que consta de compuestos alfa-olefínicos y compuestos cicloolefínicos, en presencia de un catalizador de radicales libres, y recuperar dichos compuestos de trihaluro de organoestaño.

Entre los catalizadores con que se puede trabajar, en la práctica de esta invención se incluye, en general, cualquier catalizador de radicales libres. Entre los catalizadores específicos se incluyen los peróxidos o hidroperóxidos de alcohol, por ejemplo hidroperóxido de di-terc-butilo y ácido hexacloroplatínico.

La reacción del ácido trihaloestannoso, HSnX_3 , se puede llevar a la práctica con olefinas alfa-insaturadas de fórmula $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}-\text{R}'$, donde R' puede contener diversos grupos funcionales. Entre las olefinas alfa-insaturadas reaccionantes con que se puede trabajar en la práctica de la invención se incluyen: etileno, propileno, buteno-1, isobuteno-1, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1 y octeno-1; olefinas sustituidas tales como acrilonitrilo; y olefinas cíclicas tales como ciclohexeno.

En el compuesto RSnX_3 , R se elige del grupo que consta de, en general, grupos alcohol inferior y cicloalcohol, sustituidos o no sustituidos. Cuando R es alcohol, se pueden incluir en él etilo, n-propilo, isobutilo, n-butilo, amilos, octilos, etc. Cuando R es cicloalcohol, se pueden incluir en él ciclohexilo, cicloheptilo, etc.

El ácido tricloroestannoso de la invención se

374643

puede preparar a partir de estaño metal o dicloruro estannoso anhidro, en éter etílico. Se prepara fácilmente un eterato de ácido tricloroestannoso haciendo reaccionar estaño metal con una solución etérea de ácido clorhídrico.

5 Las reacciones de la invención se pueden efectuar en presencia de un diluyente o disolvente inerte, por ejemplo éter dietílico, tetrahydrofurano, tetrahydropirano, 2-metiltetrahydrofurano y 2-etoxitetrahydropirano. El reaccionante ácido trihaloestannoso, de la invención, ha de estar en forma de eterato. Entre los éteres con que se puede trabajar en la práctica de la invención se incluyen aquellos de fórmula $ROOR'$, donde R y R' pueden ser radicales alcohilo, ya sean de cadena recta o ramificados, incluyendo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 15 isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-amilo, isoamilo, n-hexilo, isohexilo, heptilos, octilos, decilos, dodecilos, tetradecilo, octadecilo, etc. También se puede trabajar con éteres cíclicos, tales como tetrahydropirano, tetrahydrofurano, 2-metiltetrahydrofurano, 2-etoxitetrahydropirano, éter etílico del tetrahydrofurfurilo, y dihydropirano, para formar eteratos con ácido trihaloestannoso.

Más específicamente, la práctica de esta invención se puede efectuar cargando hoja de estaño, o haluro estannoso, en un matraz de reacción; burbujeando cloruro de hidrógeno en el matraz de reacción; burbujeando después 25 una olefina insaturada, o un compuesto cicloolefínico, en un matraz de reacción; añadiendo alcohol; y separando luego el compuesto trihaluro de organoestaño. Se puede burbujear una olefina alfa-insaturada o un compuesto cicloolefínico en un recipiente de reacción o purgador que conten-

374643

gan catalizadores adecuados, y el recipiente puede estar preferiblemente sumergido en un baño de hielo.

La reacción puede transcurrir como sigue: por ejemplo, se añade peróxido de di-terc-butilo a un recipiente de reacción, en un baño de hielo. El recipiente es enfriado hasta aproximadamente 5°C. Luego se añade ácido tricloroestannoso, HSnX_3 , seguido por adición de un compuesto orgánico insaturado. Tras retirar la mezcla de reacción del baño de hielo, se deja que la temperatura suba hasta la temperatura ambiente. La masa de reacción puede ser filtrada, para separar el producto del catalizador.

Entre los disolventes o diluyentes adecuados como medio de reacción de esta invención se incluyen los hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos y éteres. Los que anteceden pueden contener ésteres carboxílicos, amidas carboxílicas y grupos nitrilo, como sustituyentes. Entre los disolventes adecuados se encuentran el éter dietílico y el tetrahidrofurano.

Los compuestos trihaluro de organoestaño de esta invención son activos en el control de amplia variedad de organismos que constituyen plagas, particularmente bacterias, hongos y organismos marinos, por ejemplo como componente activo de pinturas contra la suciedad. Los compuestos de esta invención están particularmente adaptados para inhibir el deterioro microbiológico de sustancias de organoestaño, particularmente susceptibles de deterioro por acción de microorganismos. Los compuestos son también activos para inhibir la formación de lodos en fluidos acuosos.

La práctica de esta invención se puede observar por los siguientes ejemplos ilustrativos, que no han de ser

374643

considerados como limitativos de los aspectos, más amplios, de la invención.

EJEMPLO 1

Preparación de tricloruro de isopropilestafio

5 Se cargaron 23,8 g (0,2 moles) de chapa de estafio en 300 ml de éter etílico anhidro, contenido en un matraz de 500 ml, de 3 bocas, provisto de motor de aire y agitador, tubo de entrada nitrógeno gaseoso, tubo de inmersión de cloruro de hidrógeno gaseoso, condensador de
10 agua coronado por tubo de secado, y adaptador tipo Y. Durante toda la reacción se mantuvo una atmósfera de nitrógeno. Se burbujearon lentamente 21,9 g (0,6 moles) de cloruro de hidrógeno a través del éter disolvente, durante el cual tiempo se mantuvo una temperatura de 10°C mediante un baño de hielo. El cloruro de hidrógeno fué añadido
15 durante un incremento de 2,5 horas. Se dejó transcurrir la reacción durante 17 horas, tras el cual tiempo se enfrió la masa de reacción mediante un baño de agua con hielo, y se burbujearon 9,4 g (0,22 moles) de propileno a
20 través de la mezcla, durante 3 horas. Se añadieron 10 ml. de alcohol etílico anhidro. La mezcla de reacción fué filtrada. El filtrado fué destilado para obtener 4,2 g de tricloruro de isopropilestafio, rendimiento del 7,9%, que presenta un intervalo de ebullición de 48 a 50°C, a de 0,7
25 a 0,8 mm Hg, y un índice de refracción de 1,5280.

EJEMPLO 2

Preparación de tricloruro de ciclohexilestafio

Se siguió el método del ejemplo 1, salvo en que

374643

el reactor fué cargado con 17,0 g (0,21 moles) de ciclohexeno, en vez de propileno. El producto tricloruro de ciclohexilestano presentó un peso de 1,9 g, y un intervalo de puntos de fusión de 27 a 28°C.

5

EJEMPLO 3

Preparación de tricloruro de sec-butilestano

Se siguió el método del ejemplo 1, salvo en que se usaron 11,4 g (0,2 moles) de 1-buteno, en vez de propileno. Además se añadió una combinación catalítica de 90 ml de una solución en hidrocarburo que contenía 6% de naf-
10 tenato de cobalto y 150 ml de hidrógeno de terc-butilo. Por análisis cromatográfico en fase vapor se confirmó la identificación del producto que era 97,6% de tricloruro de sec-butilestano, presentando un índice de refracción igual
15 a 1,5042.

Está claro que se pueden hacer diversas modificaciones sin salir del ámbito de la invención, según está definido en las siguientes reivindicaciones.

La presente solicitud, que corresponde a la pre-
20 sentada en Estados Unidos de América el 18 de Diciembre de 1968 bajo el nº. 784.879, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

25

Los puntos de invención propia y nueva, que se

374643

presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Método para producir trihaluros de organoestaño, que comprende hacer reaccionar, como reaccionantes, ácido trihaloestannoso, HSnX_3 , donde X es halógeno, en solución etérea, y un compuesto elegido del grupo que consta de compuestos alfa-olefínicos y compuestos cicloolefínicos, y recuperar dichos compuestos de trihaluro de organoestaño.

10 2.- Método según la reivindicación 1, donde dicho compuesto de trihaluro de organoestaño es un tricloruro de organoestaño.

15 3.- Método según la reivindicación 1, donde dicho compuesto de trihaluro de organoestaño es un tricloruro de alcohilestaño.

4.- Método según la reivindicación 1, donde dicho compuesto de trihaluro de organoestaño es un tricloruro de sec-alcohilestaño.

20 5.- Método para producir trihaluros de organoestaño, que comprende hacer reaccionar, como reaccionantes, estaño metálico y una solución etérea de haluro estannoso, para formar eterato de ácido trihaloestannoso; hacer reaccionar dicho eterato de ácido trihaloestannoso y un compuesto elegido del grupo que consta de compuestos olefínicos alfa-insaturados y compuestos cicloolefínicos; y recuperar dichos compuestos de trihaluro de organoestaño.

25 30 6.- Método para producir trihaluros de organoestaño, que comprende la primera etapa de preparar dieterato de ácido trihaloestannoso haciendo reaccionar, como

reaccionantes, estaño, cloruro de hidrógeno y un éter orgánico; la segunda etapa de hacer reaccionar, como reaccionantes, dicho dieterato de ácido trihaloestannoso, producido en dicha primera etapa, y un compuesto elegido del grupo que consta de compuestos olefínicos alfa-insaturados y compuestos cicloolefínicos; y recuperar dichos compuestos de trihaluro de organoestaño.

5
7.- Método para producir trihaluros de organoestaño, que comprende hacer reaccionar, como reaccionantes, ácido trihaloestannoso, HSnX_3 , donde X es halógeno, en solución etérea, y un compuesto elegido del grupo que consta de compuestos alfa-olefínicos y compuestos cicloolefínicos, en presencia de un catalizador de radicales libres, y recuperar dichos compuestos de trihaluro de organoestaño.

10
8.- Método según la reivindicación 7, donde dicho compuesto de trihaluro de organoestaño es tricloruro de organoestaño.

15
9.- Método según la reivindicación 7, donde dicho compuesto de trihaluro de organoestaño es un tricloruro de alcohilestaño.

20
10.- Método según la reivindicación 7, donde dicho compuesto de trihaluro de organoestaño es un tricloruro de sec-alcohilestaño.

25
11.- Método para producir trihaluros de organoestaño.

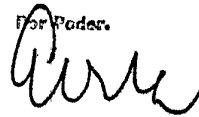
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

374643

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a
máquina por una sólo cara.

Madrid, 17 DIC. 1969

P. A. Alberto de Elceburu
Por Poder.



13.12.69

374643

BPD/.