

1416211

23



16211

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TRICICLOESILESTAÑO-
DERIVADOS", a favor de la firma italiana OXON ITALIA, S.P.A.,
domiciliada en Piazza Duca d'Aosta N° 12, 20124 MILANO (Italia).

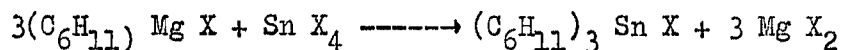
F.c. 6-6-75

Int. Cl. 2. C07F

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos organoestánicos y más particularmente de compuestos del tricicloesilestaño, como tricicloesilestaño-halogenuros, tricicloesilestaño-hidróxido y otros.

5. Se conoce ya perfectamente la reacción:



con la que se pueden obtener derivados del tricicloesilestaño, como los tricicloesilestaño halogenuros $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{SnX}$ si X es bromo o cloro, haciendo reaccionar entre sí un compuesto de Grignard cicloesilmagnesio-halogenuro y tetrahalogenuro de estaño.

10.



46211

Es también sabido que durante mucho tiempo la única técnica tomada en consideración para poner en práctica la reacción anteriormente indicada ha sido la de introducir en el interior del recipiente de reacción, antes el Compuesto de Grignard cicloesilmagnesio halogenuro y sucesivamente el tetrahalogenuro de estaño.

5. Sin embargo, con esta técnica se obtiene un bajo rendimiento en el compuesto deseado tricicloesilestano halogenuro (igual al 10-20 %) en cuanto que el tetrahalogenuro de estaño se encuentre en presencia de una fuerte dosis de compuesto de Grignard. La reacción se inicia, es decir, se desarrolla con una proporción gramomolecular entre el compuesto de Grignard y tetrahalogenuro de estaño que es siempre muy superior a la de 3:1 prevista teóricamente en la reacción y que sólo hacia el final de la adición del tetrahalogenuro de estaño se aproxima y después llega a ser igual a

10. 3:1.

15.

Con el fin de mejorar el rendimiento de la reacción anteriormente citada, la patente italiana Nº 756.786 describe una técnica distinta de introducción de los reactivos: según esta patente se preve el mantenimiento inicial de una mezcla de reacción que contiene tetrahalogenuro de estaño y sucesivamente la adición a dicha mezcla de reacción del compuesto de Grignard cicloesilmagnesio halogenuro.

20.

Procediendo de este modo se invierte el orden de adición de los reactivos respecto a la técnica conocida descrita anteriormente, con el resultado de tener una fuerte dosis de tetrahalogenuro de estaño durante la introducción del compuesto de Grignard. Es decir, que también en este caso, solamente hacia el final de la adición del compuesto de Grignard la relación gramomolecular entre éste y el tetrahalogenuro de estaño primeramente se aproxima y después llega a ser igual a 3:1. En vista de esto, aunque el rendi-

25.

30.



416211

miento en el compuesto deseado tricicloesilestaño halogenuro resulte muy mejorado respecto al que se puede obtener con la técnica anteriormente descrita, no es del todo satisfactorio.

5. La técnica de introducción de los reactivos en el interior del recipiente de reacción según la patente anteriormente citada puede presentar algunas variantes con las que sin embargo, se obtiene siempre el mantenimiento inicial de una cierta cantidad de tetrahalogenuro de estaño, de modo que se lleva a cabo la primera fase de la reacción con un exceso de dicho compuesto respecto a
10. la relación gramomolecular 3:1 entre el compuesto de Grignard y tetrahalogenuro de estaño, relación que de cualquier forma se logra sólo al final de la adición de todos los reactivos.

15. Se ha visto ahora que se pueden obtener resultados más satisfactorios si se lleva a cabo la reacción dada anteriormente con una técnica distinta a las que ahora han sido mencionadas, que constituye el objeto del presente invento.

20. Según esta técnica perfeccionada para obtener tricicloesilestaño halogenuro, los reactivos, disueltos en adecuados disolventes orgánicos, son introducidos desde la iniciación de la reacción simultáneamente en el recipiente de reacción, de forma que lleguen a reaccionar siempre en una relación de 3 gramomoléculas de compuesto de Grignard cicloesilmagnesio halogenuro respecto a 1 gramomolécula de tetrahalogenuro de estaño. La ventaja de esta forma de proceder consiste en que se obtiene el deseado compuesto
25. tricicloesilestaño halogenuro con elevados rendimientos y que como producto secundario de la reacción se obtiene el dicicloesilestaño dihalogenuro, estando prácticamente ausente el tetracicloesilestaño, que en cambio está siempre presente actuando con las otras técnicas de introducción de los reactivos.

30. El invento se relaciona también con la producción de triciclo-

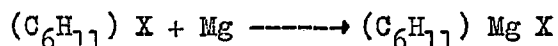


1416211

- esilestaño hidróxido empleando la misma técnica que acabamos de describir para obtener el tricicloesilestaño halogenuro, echando gota a gota la solución orgánica, procedente de la amortiguación (hidrólisis) de la masa de reacción de condensación, en agua
5. hirviendo o en una corriente de vapor de agua, o bien insuflando en dicha solución orgánica vapor sobrecalentado, para apartar los disolventes orgánicos presentes, y añadiendo después un hidrato alcalino para saponificar el tricicloesilestaño halogenuro con tricicloesilestaño hidróxido. Siempre según el presente invento,
10. la producción de tricicloesilestaño hidróxido se puede realizar también por otra parte por medio de hidrólisis en caliente del tricicloesilestaño halogenuro cristalizado obtenido de la reacción anterior con hidrato alcalino en presencia de un alcohol alifático (típicamente alcohol terbutílico) con la ventaja de obtener
15. con un rendimiento elevado un producto cristalino de alto grado de pureza y de poder someter de nuevo a otro ciclo dicho alcohol.

El procedimiento según el invento podrá ser puesto en práctica bien sea para la producción del halogenuro como para la del hidróxido, tanto de forma discontinua como de forma continua.

20. Pasando ahora a considerar la realización práctica industrial del invento, se observa que es necesario sobre todo preparar el compuesto de Grignard cicloesilmagnesio halogenuro por reacción entre el cicloesilhalogenuro (típicamente cicloesil cloruro eventualmente con pequeñas cantidades de cicloesilbromuro para producir la reacción) y magnesio metálico en virutas, según la reacción
- 25.



- Como complemento para tal reacción se puede emplear un éter alifático (típicamente éter etílico), o el tetrahydrofurano, o una amina terciaria (preferiblemente trietilamina), estando presente
30. dicho agente auxiliar en la cantidad de por lo menos una gramomo-



lécula por gramomolécula del compuesto de Grignard que se desea obtener.

5. Como disolvente de los compuestos reactivos y del producto de reacción puede emplearse una dosis del agente auxiliar tipo éter alifático o tetrahidrofurano, o bien un hidrocarburo alifático que tenga un punto de ebullición comprendido entre 70° y 150°C preferiblemente tolueno o xileno.

10. La temperatura de reacción se controla por medio de un sistema idóneo de refrigeración de manera que no sobrepase los 70°-110°C. Después de haber obtenido la solución del compuesto de Grignard será necesario graduar dicha solución con métodos analíticos conocidos para establecer el contenido exacto de cicloesilmagnesio halogenuro presente en la solución.

15. Se prepara después aparte una solución de tetrahalogenuro de estaño (preferiblemente tetracloruro de estaño) en un disolvente representado por un hidrocarburo que tenga también un punto de ebullición comprendido entre los 70° y 150°C, típicamente tolueno o xileno.

20. Se prepara ahora un recipiente de reacción que permita introducir en él simultáneamente las soluciones preparadas de los dos reactivos a través de adecuados aparatos dosificadores (como por ejemplo bombas dosificadoras). Estas deben ser idóneas que permitan la introducción de los reactivos en una proporción estequiométrica exacta y constante en la unidad de tiempo igual a 3 gramomoléculas de compuesto de Grignard por 1 gramomolécula de tetrahalogenuro de estaño. Un hidrocarburo de la misma naturaleza que el empleado para disolver los dos reactivos, se introduce en el recipiente de reacción antes de iniciarse la introducción de los reactivos mismos, con el fin de permitir un adecuado control de la
- 25.
30. temperatura de reacción al iniciarse la reacción misma.



1416211

El recipiente de reacción deberá estar provisto con un adecuado dispositivo de agitación para mezclar rápidamente y de forma homogénea las soluciones de los reactivos.

- Además deberá disponerse de un sistema eficaz de refrigeración capaz de mantener la temperatura de la masa de reacción entre los 25° y los 60°C, con preferencia entre los 35° y los 45°C. La introducción simultánea de los reactivos en el recipiente de reacción se lleva a cabo de forma relativamente rápida, es decir, en un tiempo comprendido entre los 15 y 60 minutos, con preferencia en 30 minutos.
- 5.
- 10.

- Terminada la adición simultánea de los compuestos reactivos se mantiene aun en agitación la masa de reacción a la temperatura anteriormente indicada para 15 a 60 minutos, típicamente 30 minutos. Ahora se refrigera la masa a 15 ó 30°C y se la somete a hidrólisis mediante la adición de 1/4 - 3/4 de volumen de agua que contenga en solución al 2 - 15 % un electrólito, por ejemplo ácido clorídrico o sulfúrico al 5 - 10 %.
- 15.

- Se mezcla de nuevo el todo durante algunos minutos, se detiene la agitación y se deja separar la fase orgánica superior de la acuosa inferior, que es eliminada. En este punto el procedimiento se desarrolla de distinta forma según que se desee producir tricicloesilestaño halogenuro o tricicloesilestaño hidróxido. En el caso de que se quiera producir tricicloesilestaño halogenuro se procede a la separación de la fase orgánica el disolvente, procediendo mediante destilación, preferiblemente a presión reducida, sin embargo, sin superar los 145°C, llegando prácticamente al desecado.
- 20.
- 25.

- El residuo seco es refrigerado a 70° - 90°C y recobrado con un alcohol alifático en caliente, con preferencia isopropanol o terbutanol, de forma que se obtenga una solución al 10 - 40 % de
- 30.



416211

residuo seco. Se hace hervir dicha solución con reflujo durante 15 - 60 minutos, por ejemplo 30 minutos, después - si está presente aún producto no disuelto, representado típicamente por pequeñas cantidades o trazas de tetracicloesilestaño - se filtra

5. en caliente y se deja después enfriar a la temperatura ambiente.

Se obtiene así un precipitado cristalino representado por tricicloesilestaño halogenuro, típicamente tricicloesilestaño cloruro, que tiene un punto de fusión de 128° - 129°C, con rendimiento

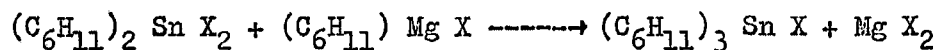
10. de reacción del 80 al 90 %, para el producto filtrado, lavado con otro alcohol y desecado. En la solución alcohólica residual después de la filtración del tricicloesilestaño halogenuro, está presente

dicicloesilestaño dihalogenuro obtenido como producto secundario de la reacción entre el reactivo de Grignard y tetrahalogenuro

15. de estaño.

Dicho dicicloesilestaño dihalogenuro puede obtenerse bajo forma cristalina anhidra por evaporación del disolvente y a su vez utilizado para la preparación ulterior tricicloesilestaño halogenuro, con aumento de los rendimientos de reacción, haciéndolo reaccionar

20. con el reactivo de Grignard según la reacción siguiente:



en donde (C_6H_{11}) es cicloesil y X es cloro o bromo.

Esta reacción se conduce, siempre según el presente invento, introduciendo simultáneamente los reactivos, disueltos en adecuados

25. disolventes (tales como hidrocarburos con punto de ebullición comprendido entre 70° ó 150°C) y en presencia de un agente auxiliar (tal como un éter alifático o tetrahidrofurano o trietilamina)

dentro del recipiente de reacción por medio de adecuados dispositivos dosificadores (por ejemplo bombas dosificadoras) capaz

30. de introducir los reactivos en una proporción estequiométrica.

416211

- 8 -



5. exacta y constante en la unidad de tiempo igual a 1 gramomoléculo de compuesto de Grignard cicloesilmagnesio halogenuro por cada gramomolécula de dicitcloesilestaño dihalogenuro. La introducción de los reactivos debe tener lugar en 15 - 60 minutos a una temperatura de 25 - 60°C.

Por el contrario, en el caso de que se desee obtener tricicloesilestaño hidróxido se puede proceder siguiendo dos procesos distintos.

10. En el primer proceso se lleva a cabo la hidrólisis alcalina en un medio alcohólico del tricicloesilestaño halogenuro (típicamente tricicloesilestaño cloruro) obtenido como se ha descrito anteriormente. Dicha hidrólisis se produce entonces de manera preferente utilizando un alcohol alifático con punto de ebullición superior a 70°C (típicamente ter-butanol) en cantidad tal que permita obtener una solución en caliente al 10 - 20 % de sólido y en presencia del 10 - 30 % de un hidrato alcalino en solución acuosa que tenga un contenido del 10 - 30 %, típicamente el 20 % de sodio hidrato acuoso al 15 %. La hidrólisis se lleva a cabo a la temperatura de ebullición de la mezcla agua-alcohol que es mantenida durante 1 a 3 horas, generalmente durante 90 minutos. Por refrigeración se precipita por dicha mezcla tricicloesilestaño hidróxido cristalino (punto de fusión inicial 195°C, final 220°C).

15. En el segundo proceso se parte en cambio de la fase orgánica indicada más arriba, igual a la que se obtiene antes de obtener el

20. tricicloesilestaño halogenuro. Esta fase orgánica se hace que gotee en agua hirviendo o a través de una corriente de vapor de agua, o bien se procede a insuflar en la fase orgánica misma vapor de agua sobrecalentado mientras que se añade simultáneamente agua hirviendo. Se obtiene así una rápida evaporación del disolvente,

25. mientras que quedan en el agua el tricicloesilestaño halo-

30.



4-16211

genuro, trazas de tetracicloestaño y el diciticloestaño dihaloge-
nuro. Este último tiende fácilmente a transformarse en diciticlo-
esilestaño óxido y sucesivamente, después de agregar una sustan-
cia alcalina, se forman grumos insolubles en el alcohol, fácil-
5. mente filtrables con notable ventaja respecto a conocidas técni-
cas precedentes (tal como por ejemplo como la mostrada en la pa-
tente italiana N° 816.733). Operando de acuerdo con estas técni-
cas se acaba por obtener un precipitado finísimo de diciticloesil-
estaño óxido que resulta muy difícil separarlo por filtración,
10. de donde se llega al tricicloesilestaño hidróxido de baja pureza.

En el curso del proceso según el invento, que se ha descrito
ahora en sus diversas variantes, se debe tener cuidado de mante-
ner constante el nivel del agua en ebullición mediante sucesivas
añadiduras, de forma tal que el agua esté siempre presente en una
15. medide de 2 a 6 veces mayor que las sustancias sólidas. Se añade
después a dicha suspensión acuosa del 10 - 30 % de una solución
alcalina acuosa el 10 - 30 %, generalmente el 20 % de sodio hi-
drato al 15 % de producto sólido, y se calienta a 40 - 100°C, pre-
feriblemente 80 - 90°C durante 1 a 5 horas, preferiblemente duran-
20. te 90 minutos.

Según la patente italiana n° 816.733 ya citada, la sustancia
alcalina va añadida a la fase orgánica en presencia del disolven-
te, de aquí la tendencia del diciticloesilestaño óxido de precipi-
tar en forma finísima, muy difícil de filtrar, mientras que con el
25. procedimiento según la presente patente (invento) el disolvente
es separado antes de añadir la sustancia alcalina, permitiendo
así la precipitación del diciticloesilestaño óxido en forma fácil-
mente filtrable y separable del tricicloesilestaño hidróxido que
se obtiene así de forma más pura, con notable ventaja industrial,

30. Para facilitar el bañado de los compuestos sólidos se puede

2 6211



- añadir una pequeña cantidad (por ejemplo 0,05 - 0,2 % del volumen de agua) de un tensoactivo no iónico ni espumígeno o bien de un alquilfenol policondensado con 6 a 10 volúmenes de óxido de etileno (por ejemplo Triton X 100 fabricado por la Rohm & Haas Co. U.S.A.) adicionado con el 5 % del mismo peso de un silicon antiespuma (por ejemplo Antifoam A. fabricado por la Dow Corning Co. U.S.A.). Se puede añadir también alternativamente un alcohol alifático inferior con punto de ebullición superior a 70°C. en una cantidad tal que esté en relación de 0,1:1 a 0,5:1 con la cantidad de agua presente.
- 10.

Al final de la hidrólisis conviene añadir ulteriormente agua para disolver eventuales cristales de halogenuros alcalinos que se hayan formado y lavar ulteriormente con agua los sólidos filtrados.

15. Los sólidos filtrados se recuperan con un alcohol alifático inferior como etanol, isopropanol, N-butanol, isobutanol, o terbutanol, de forma que representen del 10 al 40 % de dicho alcohol y se hace hervir con reflujo durante 15 a 60 minutos, generalmente durante 30 minutos.
20. Se filtra en caliente para eliminar los compuestos insolubles representados por el dicitcloesilestaño óxido y eventualmente por el tetracicloesilestaño y después la concentración y refrigeración de la solución se obtiene por cristalización del tricicloesil estaño hidróxido (punto de fusión inicial 195°C, final 220°C).
25. El dicitcloesilestaño óxido obtenido por filtración puede ser tratado en caliente con ácido clorídrico concentrado en presencia del tolueno (o benceno), de forma que el dicitcloesilestaño dihalogenuro que se forma se cambie en solución una vez formado.

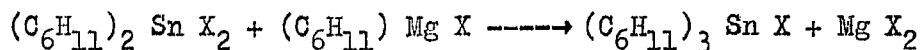
- Después de haber separado la capa acuosa y haber deshidratado la capa orgánica por destilación de la mezcla azeotrópica hi-
- 30.

L 6211

23 JUN



- drocarburo agua, se tiene una solución anhidra de dicioesil-estaño dicloruro en un hidrocarburo con punto de ebullición 70 - 150°C que puede hacer reaccionar con una solución de cicloesil-magnesio halogenuro preparada según la técnica anteriormente descrita, con la reacción:



en donde: C_6H_{11} es cicloesil; X es cloro o bromo, operando también con los mismos sistemas ya descritos.

- El tricicloesilestaño halogenuro así obtenido puede ser tratado con álcalis después de eliminado el disolvente como ya se ha indicado, para obtener otro tricicloesilestaño hidróxido con aumento de los rendimientos globales de reacción.

- El procedimiento del presente invento se presta de forma particularmente ventajosa, bien que sirva para obtener el tricicloesilestaño halogenuro o bien que se emplee para producir el tricicloesilestaño hidróxido, a ser empleado industrialmente según un proceso continuo que permite una producción eficaz y económica.

- Un proceso semejante se lleva a cabo mediante la introducción en un adecuado mezclador de las soluciones de los reactivos, dosificadores (por ejemplo, bombas dosificadoras) o mediante introducción sucesiva de la mezcla homogénea de las soluciones de reactivos obtenida en un reactor continuo, de forma tal que la mezcla permezca allí durante un cierto tiempo (1 - 30 minutos) y pase sucesivamente a la hidrólisis.

- Se tendrá cuidado de actuar de modo que la iniciación de la reacción continua se produzca con un control suficientemente minucioso de la temperatura de reacción, llenando con 1/4 - 3/4 de su volumen el mezclador con un hidrocarburo que tenga punto de ebullición comprendido entre 70° y 150° (típicamente tolueno o xileno) y actuando de modo que se pueda proceder al control de la

416211



temperatura de las soluciones de los reactivos en el mezclador y en el reactor continuo, en los que tiene que oscilar entre los 25° y 60°, preferiblemente entre 35° y 45°C.

5. De esta forma resulta posible, empleando reactores de dimensiones modestas y con un procedimiento sencillo y altamente automatizado, una elevada producción de derivados organometálicos del estaño.

10. Los ejemplos que van a continuación sirven para ilustrar mejor la puesta en práctica del invento, pero no están aun limitadas sus posibilidades de realización y aplicación por parte de los expertos del sector.

Ejemplo 1

15. En un recipiente de reacción se colocan 25,5 grs. de magnesio en trocitos y 80 ml. de tetrahidrofurano en los que han sido previamente disueltos 3 ml. de cicloesilbromuro. Se calienta la masa de reacción a 50°C, con lo que se logra el cebado de la reacción.

Se inicia después el goteo de una solución de 118 ml. de cicloesilcloruro en 200 ml. de tetrahidrofurano.

20. La duración del aditamento es de una hora aproximadamente y la temperatura de la masa de reacción se mantiene al volver a caer el disolvente.

25. En un recipiente adecuado provisto de agitador y de sistema de refrigeración y calentamiento y con dos embudos de goteo con cierre idóneo para regular la entrada de las soluciones reactivas en la unidad de tiempo, se colocan 200 ml. de toluol anhidro y manteniendo con adecuada refrigeración la temperatura en 35 - 45°C, se agregan simultáneamente en la unidad de tiempo la solución de reactivo de Grignard previamente preparada y una solución
30. de 80 grs., de estaño tetracloruro disueltos en 200 ml. de toluol



anhidro, colocados respectivamente en los dos embudos goteadores. Se mantiene en continua agitación la masa de reacción de manera que se tenga una solución homogénea de los reactivos.

5. La añadidura de los dos reactivos se regula con el fin de tener constantemente una relación gramomolecular de 3:1 de reactivo de Grignard con respecto al halogenuro de estaño y luego el reactivo tiene que ser graduado antes de utilizarlo. La duración de la entrada simultánea de las dos soluciones que contienen las sustancias reactivas es de 30 minutos aproximadamente y después
10. se graduarán convenientemente los embudos goteadores de tal forma que la entrada de las dos soluciones que contienen las sustancias reactivas en el interior del recipiente de reacción sea directamente proporcional a la cantidad de dichas soluciones con el fin de que la llegada de las dos soluciones se inicie y termine simultáneamente.
- 15.

Se deja en agitación la masa de reacción durante media hora a 40°C, se refrigera a 20°C aproximadamente y se interrumpe la reacción agregando 200 ml. de ácido clorídrico al 5 %.

20. Se separa la fase acuosa y se evapora la fase orgánica a presión reducida llegando casi a seco sin pasar los 145°C. El sólido que se forma se recupera en caliente con 325 ml. de alcohol terbutílico que contiene el 10 % de agua, haciendo que se convierta en una completa solución y se refrigera.

25. Se filtra el sólido cristalino precipitado y se le deja secar obteniendo 104,9 grs. de tricicloesilestaño cloruro, punto de fusión 128 - 129°C.

Ejemplo 2

30. En un recipiente de reacción se colocan 25,5 grs. de magnesio en virutas y 82 ml. de tetrahydrofurano en los que han sido previamente disueltos 3 ml. de cicloesilbromuro. Se calienta la



1-5211

masa de reacción a 50°C, obteniéndose el precipitado de la reacción.

Después se inicia el goteo de una solución de 118 ml. de cicloesilcloruro en 200 ml. de toluol.

5. La duración de la añadidura es de una hora aproximadamente y la temperatura de la reacción se mantiene en 80° aproximadamente. Terminada la añadidura se completa la reacción calentando a 80°C durante otra hora más. Se deja enfriar un poco y se filtra el magnesio residual.
10. En un adecuado recipiente provisto de agitador y de un buen sistema de refrigeración y calentamiento y comunicado por medio de dos bombas dosificadoras con dos recipientes conteniendo soluciones de las sustancias reactivas, se colocan 200 ml. de toluol anhidro, manteniendo con adecuada refrigeración la temperatura en
15. 35° - 45°C y después se añaden simultánea y proporcionalmente en la unidad de tiempo por medio de una buena regulación de las dos bombas dosificadoras, la solución de reactivo Grignard y una solución de 82 grs. de tetracloruro de estaño disuelto en 200 ml. de toluol anhidro, colocados en los dos embudos goteadores.
20. La entrada de los dos reactivos se regula por medio de las dos bombas dosificadoras, con el fin de tener constantemente una relación gramomolecular de 3:1 de reactivo de Grignard con respecto al halogenuro de estaño. La duración de la entrada de las soluciones es de 30 minutos aproximadamente, y durante aquélla la
25. masa de reacción deberá estar en movimiento. Se deja en agitación o batimiento a 40°C durante tres horas, se refrigera a + 15°C aproximadamente y se amortigua la reacción añadiendo 250 ml. de ácido clorídrico al 5 %. Se separa la fase acuosa, se evapora el disolvente y se aviva la fase orgánica con 350 ml. de alcohol ter-
30. butílico conteniendo el 10 % de agua; se deja que se deposite has-

1-6211



ta una completa solución y se refrigera.

Se filtra el sólido cristalino precipitado y se le seca obteniendo 98 grs. de tricicloesilestañocloruro, punto de fusión $128^{\circ} - 129^{\circ}\text{C}$.

5. Ejemplo 3

La solución toluénica de tricicloesilestañocloruro, dicicloesilestaño dicloruro y tetracloruro de estaño (trazas) procedente de la amortiguación (hidrólisis) de la masa de reacción de condensación preparada como se ha descrito en los ejemplos 1 y 2, se hace que gotee en 300 ml. de agua mantenida en ebullición.

Mientras la solución toluénica gotea en agua en ebullición se tiene al mismo tiempo la evaporación del disolvente de la mezcla agua/toluol y los compuestos sólidos quedan en suspensión en el agua.

15. Se actua de forma que el nivel del agua en ebullición permanezca casi constante añadiendo sucesivamente agua.

Como se ha dicho ya el goteo de esta solución puede realizarse según el invento, antes que en agua hirviendo, en una corriente de vapor de agua de intensidad tal que permita la rápida evaporación del disolvente.

Una vez terminado el goteo de la solución toluénica se añaden a la suspensión 60 ml. de una solución acuosa de sosa cáustica al 50 % y 3 grs. de tensoactivo no iónico (Triton X 100, Rohm & Haas) mezclado con el 5 % de silicon antiespuma (Antifoam A, Dow Corning) y se mantiene en $60^{\circ} - 70^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas.

Después se refrigera, se filtra y se lava con otros 100 ml. de agua para eliminar el cloruro de sodio formado.

Después se mezcla con 300 ml. de octanol al 95 % y se produce la ebullición hasta que se deposite durante 30 minutos.

30. Se filtra en caliente para separar 11 grs. de dicicloesiles-



taño óxido (p.f. 291° por descomposición) y por la solución alcohólica a 15° - 20°C . se precipitan por cristalización 90 grs. de tricicloesilestaño hidróxido (por fusión inicial 195°C , final 220°C).

5. Ejemplo 4

Se añaden 20 grs. de cicloesilestaño cloruro, obtenido como se ha descrito en los ejemplos 1 y 2, a 25 ml. de sodio hidrato al 15 % y a 120 ml. de alcohol terbutílico.

10. Se hace que la masa se deposite durante 1 hora y 30 minutos, se elimina después de decantación en caliente la fase acuosa de debajo, se lava la fase orgánica dos veces con 20 ml. de una solución saturada e hirviendo de sodio cloruro y se filtra la fase orgánica hirviendo.

15. Por refrigeración se obtiene un precipitado blanco cristalino que, lavado y secado, pesa 19 grs. y tiene un punto de fusión de 195° - 220°C , formado por tricicloesilestaño hidróxido.

Las aguas madres pueden utilizarse de nuevo en una operación sucesiva.

Ejemplo 5

20. En un recipiente de reacción anhidro provisto de agitador y de sistema de refrigeración y de calentamiento se colocan 27,3 grs. (1,12 gramomoléculas) de magnesio en virutas (en trocitos). Después se vierte una solución de 20 grs. (0,2 gramomoléculas) de cloruro de cicloesil y 2,8 grs. (0,02 gramomoléculas) de bromuro de cicloesil y 22,3 grs. (0,22 gramomoléculas) de trietilamina
25. en 100 ml. de tolueno. Se hace pasar una corriente de nitrógeno para eliminar el aire del recipiente de reacción y se calienta lentamente hasta 70°C para activar la reacción, que actúa después por sí sola. Después se refrigera a 40° - 45°C y se añade sucesivamente,
30. en el espacio de 120 minutos, una solución de 105,6 grs.

1416211



(0,88 gramomoléculas) de cloruro de cicloesil y 89 grs. (0,88 gramomoléculas) de trietilamina en 500 ml. de tolueno.

Después se hace hervir hasta que se deposite durante 30 minutos hasta una desaparición casi total del magnesio metálico.

5. Se filtra la solución toluénica y se la refrigera a 25° - 35°C. En un recipiente de reacción provisto con dos dosificadores, agitador y adecuados sistemas de refrigeración y de calentamiento se introducen simultáneamente la solución ya preparada, conteniendo 128,5 grs. (0,9 gramomoléculas) de cicloesilmagnesio halogenuro y una solución de 78 grs. (0,3 gramomoléculas) de tetracloruro de estaño en 200 ml. de tolueno, con el fin de que la introducción de las soluciones de los reactivos se produzca en 30 minutos. Se mantiene a 25° - 35°C durante otros 30 minutos, después se calienta con reflujo durante 3 horas.
10. Se refrigera y se vierte en 900 ml. de agua conteniendo ácido clorídrico al 5 %. Se agita durante 10 minutos y, terminada la agitación, se separa la capa acuosa.
La capa orgánica se lava después agitándola con otros 500 ml. de agua conteniendo ácido clorídrico al 5 %.
15. Se separa nuevamente la capa orgánica y se hace gotear en 300 ml. de agua mantenida en ebullición.
Mientras la solución toluénica gotea en el agua en ebullición, se produce simultáneamente la evaporación del disolvente de la mezcla agua/tolueno y los compuestos sólidos quedan en suspensión en el agua.
20. Se actúa de forma que el nivel del agua en ebullición permanezca casi constante añadiendo sucesivamente agua.
Como se ha indicado ya, el goteo de esta solución se puede lograr, según el invento, antes que en agua hirviendo, en una corriente de vapor de agua de intensidad tal que permita la rápida
25. Se actúa de forma que el nivel del agua en ebullición permanezca casi constante añadiendo sucesivamente agua.
Como se ha indicado ya, el goteo de esta solución se puede lograr, según el invento, antes que en agua hirviendo, en una corriente de vapor de agua de intensidad tal que permita la rápida
30. Se actúa de forma que el nivel del agua en ebullición permanezca casi constante añadiendo sucesivamente agua.
Como se ha indicado ya, el goteo de esta solución se puede lograr, según el invento, antes que en agua hirviendo, en una corriente de vapor de agua de intensidad tal que permita la rápida

4-6211



evaporación del disolvente.

- Una vez terminado el goteo de la solución toluénica se añaden a la suspensión 60 grs. de una solución acuosa de sodio cáustico al 50 % y 3 grs. de tensoactivo no iónico (Triton X 100, Rohm & Haas) mezclado con el 5 % de silicon antiespuma (Antifoam A, Dow Corning) y se mantiene a 60° - 70°C durante 3 horas.

Después se refrigera, se filtra y se lava con otros 100 ml. de agua para eliminar el cloruro de sodio formado.

- Después se mezcla con 300 ml. de etanol al 95 % y luego se hace hervir hasta que se deposite durante 30 minutos.

- Se filtra en caliente para separar 12 grs. de dicitcloesilestaño óxido (p.f. 291° por descomposición) y por la solución alcohólica a 15° - 20°C se precipitan por cristalización 82 grs. de tricicloesilestaño hidróxido (por fusión inicial 195°C, final 220°C).

Ejemplo 6

- Las soluciones de reactivo de Grignard y de tetracloruro de estaño preparadas como se ha descrito en los ejemplos 1 y 2 se introducen sin interrupción mediante bombas dosificadoras graduadas de modo que la proporción gramomolecular entre el reactivo de Grignard y el halogenuro de estaño resulte estar constante y exactamente en la relación 3:1, en un mezclador veloz dentro del cual los reactivos son perfectamente homogeneizados, estando ocupada la mitad del volumen del mezclador, al iniciarse la introducción de los reactivos, por tolueno mantenido a la temperatura de 40°C con adecuado sistema de control de la temperatura. Después de esto la mezcla obtenida pasa a un reactor continuo regulado de forma que la mezcla misma desde la entrada hasta la salida permanezca en el reactor durante 15 minutos a una temperatura de 40°C. A la salida la mezcla es enviada a la hidrólisis en una solución



acuosa de ácido clorídrico al 5 %. Dicha hidrólisis se lleva a cabo en una serie de depósitos alimentados en serie por el reactor, pudiendo ser utilizado el contenido de cada depósito para la fase siguiente después de que la relación entre la fase orgánica y la fase acuosa haya llegado a ser igual a 3:1. Después se deja decantar el contenido de cada depósito procediendo como se ha indicado en el ejemplo 3, o bien el contenido de cada depósito es enviado a un concentrador continuo del que se obtiene el tricicloesilestaño cloruro crudo que puede ser cristalizado y después saponificado con tricicloesilestaño hidróxido.

Es evidente que las variantes y modificaciones de los procedimientos ilustrados en la descripción precedente y las distintas modalidades de las indicadas por los ejemplos que dicha descripción ilustran, podrán ser fácilmente previstas por los especialistas en la materia. A ellas se extiende obviamente el ámbito del presente invento.

N O T A

20.

Hecha la descripción del presente invento se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad conjunta de las solicitudes de Patente italiana Nº 26.174, A/72, depositada el día 24 de Junio de 1972, y de Patente italiana Nº 29.350, A/72, depositada el día 19 de Septiembre de 1972, ambas respondiendo al principio de unidad de invención, y que lo que se declara como nuevo y de propia invención comprende las reivindicaciones siguientes:

1.- Procedimiento para la preparación de tricicloesilestaño-derivados, c a r a c t e r i z a d o por el hecho de que se inducen juntos en un recipiente de reacción un compuesto de Gri

30.

23 JUN 1971



3211

gnard cicloesilmagnesio-halogenuro con un tetrahalogenuro de estaño de manera que reaccionen desde el principio al final y siempre en una relación de tres gramomoléculas de compuesto de Grignard cicloesilmagnesio halogenuro con respecto a una gramomolécula de tetracloruro de estaño consiguiéndose el tricicloesilestaño halogenuro $(C_6H_{11})_3 Sn X$, en el cual X es un halógeno del tipo bromo o cloro.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cicloesilmagnesio halogenuro es introducido en la reacción como solución de su complejo con un éter alifático con tetrahidrofurano o con una amina terciaria dentro de un disolvente representado por un exceso de éter alifático o de tetrahidrofurano.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cicloesilmagnesio halogenuro es introducido en la reacción como solución de su complejo con un éter alifático con tetrahidrofurano o con una amina terciaria en un hidrocarburo que tenga un punto de ebullición comprendido entre 70° y $150^{\circ}C$.

15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el éter alifático es éter etílico y la amina terciaria es trietilamina.

20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tetrahalogenuro de estaño está en solución con un hidrocarburo con punto de ebullición comprendido entre 70° y $150^{\circ}C$.

25. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 3 y 5, caracterizado porque el hidrocarburo empleado es el tolueno.

30. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, ca-

Rg



440211

r a c t e r i z a d o porque las soluciones de los reactivos son alimentadas en cantidades previamente establecidas según un proceso discontinuo.

5. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, c a - r a c t e r i z a d o porque las soluciones de los reactivos son introducidas en el recipiente de reacción después de que se haya colocado un hidrocarburo con punto de ebullición comprendido entre 70° y 150°C .

10. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, c a - r a c t e r i z a d o porque las soluciones de los reactivos introducidas simultáneamente en el recipiente de reacción en la relación estequiométrica 3:1 son mantenidas en constante agitación durante el desarrollo de la reacción.

15. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, c a - r a c t e r i z a d o porque la masa de reacción es mantenida a una temperatura de 25° - 60°C durante la adición de las soluciones de los reactivos.

20. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, c a - r a c t e r i z a d o porque la adición de las soluciones de los reactivos tiene lugar en 15 a 60 minutos.

25. 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, c a - r a c t e r i z a d o porque las soluciones de los reactivos son alimentadas en cantidad ilimitada de forma continua, a través de aparatos dosificadores, dentro de un mezclador y la mezcla obtenida es introducida en un reactor continuo, manteniéndose la temperatura de reacción entre los 25° y los 60°C y la permanencia de la mezcla en el reactor está comprendida entre los 1 y 30 minutos.

30. 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6 y 12, c a r a c t e r i z a d o porque en el mezclador se mete inicialmente un hidrocarburo que tiene punto de ebullición comprendido



7-16211
entré 70° y 150°C, en una cantidad que ocupa de 1/4 a 3/4 del volumen del mezclador.

- 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, c a r a c -
t e r i z a d o porque el hidrocarburo empleado es tolueno.
5. 15.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores,
c a r a c t e r i z a d o por el hecho que una solución en fase
orgánica de un tricicloesilestaño halogenuro y de productos se-
cundarios se hace gotear en agua hirviendo o en una corriente de
vapor de agua y tratada sucesivamente con una solución acuosa al-
calina en caliente.
10. 16.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores,
c a r a c t e r i z a d o porque una solución en fase orgánica
de un tricicloesilestaño halogenuro y de productos secundarios es
tratada con un chorro de vapor sobrecalentado con el fin de separar
los disolventes, y tratada sucesivamente con una solución
acuosa alcalina en caliente.
15. 17.- Procedimiento según las reivindicaciones 15 y 16, c a -
r a c t e r i z a d o porque dicha solución orgánica es una so-
lución de tricicloesilestaño halogenuro, dicroesilestañodihalo-
genuro y tetrahalogenuro de estaño (en indicios) en un hidrocar-
buro con punto de ebullición comprendido entre 70° y 150°C.
20. 18.- Procedimiento según las reivindicaciones 15 y 16, c a -
r a c t e r i z a d o porque el tricicloesilestaño halogenuro es
tricicloesilestañocloruro y el dicroesilestañodihalogenuro es
dicroesilestañodicloruro, mientras que el hidrocarburo para
llevar a cabo la solución es el tolueno.
25. 19.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores,
c a r a c t e r i z a d o por el hecho de que se lleva a cabo
la hidrólisis alcalina de un tricicloesilestaño halogenuro en un
alcohol alifático con punto de ebullición superior a 70°C.
- 30.

Rey

416211



20.- Procedimiento según la reivindicación 19, c a r a c -
t e r i z a d o porque dicho alcohol es un alcohol butílico ter-
ciario.

5. 21.- Procedimiento según las reivindicaciones 19 y 20, c a -
r a c t e r i z a d o porque el alcohol utilizado en dicha hi-
drólisis se emplea de nuevo para hidrólisis sucesivas similares.

10. 22.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores,
c a r a c t e r i z a d o por el hecho de que se introducen si-
multáneamente dicicloesilestaño dihalogenuro y cicloesilmagnesio
halogenuro dentro de un recipiente de reacción, de forma que reac-
cionen desde el principio al final en una relación de 1 gramomo-
lécula de cicloesilmagnesio halogenuro por cada gramomolécula de
dicicloesilestaño dihalogenuro, siendo disueltos los reactivos en
15. hidrocarburos con punto de ebullición comprendido entre 70° y
150°C y en presencia de un agente complementario del compuesto de
Grignard, tal como un éter alifático, tetrahidrofurano y trietil-
amina, teniendo lugar la entrada de los reactivos en 15 a 60 mi-
nutos a una temperatura de 25° a 60°C.

20. 23.- Procedimiento para la preparación de tricicloesilestaño-
derivados.

Según se describe y reivindica en la presente Memoria que
consta de 23 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 23 de Junio de 1973.

OXON ITALIA, S.P.A.

25. p.a.

JAIME ISERN
p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

A handwritten signature in black ink, appearing to be "J. Nieto", located below the typed name "JOSE F. NIETO".