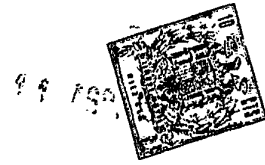


PATENTE DE INVENCION

SC 4119/4120.



417802

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE CLOROESTANNANOS

CO7F

Solicitante: RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en 22,
avenue Montaigne, París 8^a, Francia.

El presente invento se refiere a un procedimiento de preparación de organocloroestannanos que comprenden grupos alquénilos y/o aromáticos directamente enlazados al átomo de estaño. Estos organoestannanos se obtienen según un

5. procedimiento en el que se efectúa una reacción de redistri

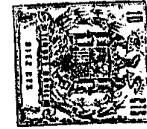


bución entre halogenuros de estaño y compuestos organosilícicos.

5. Se conocen actualmente diversos procedimientos de obtención de halogenoestannanos con grupos alquénilos, por ejemplo los vinil y los alilhalogenoestannanos. Es así como, por síntesis directa a partir de bromuro de alilo y de estaño finamente dividido, puede prepararse el dibromuro de dialil-estaño (J. Org. Chem. 26 2301 (1961)). La síntesis directa no es sin embargo un procedimiento general de obtención de alquénil-halogenoestannanos puesto que no parece ser realizable sino utilizando halogenuros de alquénilos muy activos. Los métodos más corrientes de preparación de los alquénilcloroestannanos como el vinil o el alilcloroestannano consiste en redistribuir los tetrealquénilestannanos, habitualmente obtenidos por vía magnésica, con los tetrahalogenoestaños o los trihalogenoorganoestaño (patente americana 2.873.288).
- 10.
- 15.

20. Se conocen igualmente diversos procedimientos de obtención de estannanos con grupos aromáticos, por ejemplo los fenilestannanos. Estos se preparan industrialmente por síntesis directa calentando halogenuros de arilo con partículas de estaño finamente divididas y en general en presencia de activadores tales como los yoduros metálicos. Tales procedimientos se describen por ejemplo en las patentes francesas 1.456.268 y 1.087.051. Se prevé igualmente preparar los fenilcloroestannanos por reacción de redistribución a partir de tetrafenilestaño y de tetracloroestaño o de tricloroorganoestaño [patente inglesa 1.070.942 y J. Org. Chem. 1119 33 (1968)].
- 25.

30. Se ha descubierto actualmente -lo que constituye el objeto del presente invento- un procedimiento de obtención



de organocloroestannanos de fórmula (I):

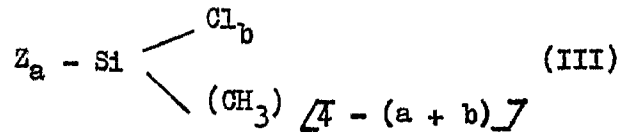


caracterizándose el procedimiento por el hecho de que se hace reaccionar, en presencia de cloruro de aluminio utilizado como estabilizador, un halogenuro de estaño de fórmula (II):

5.



y un compuesto organosilícico de fórmula (III)



en las cuales

10.

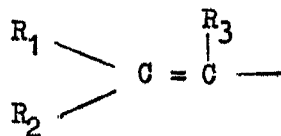
- Y es un átomo de cloro o un radical hidrocarbonado saturado o insaturado de carácter alifático, cicloalquilo o aromático
- Z es seleccionado entre los grupos Z_1 que tienen por fórmula

15.



en la cual R representa un átomo de cloro o un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y en la cual n es una cifra seleccionada entre 0, 1 y 2, siendo b una cifra escogida entre 0, 1, 2 y 3 y Z_2 que tiene por fórmula:

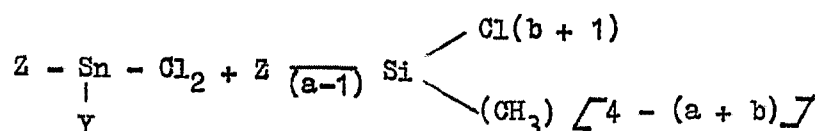
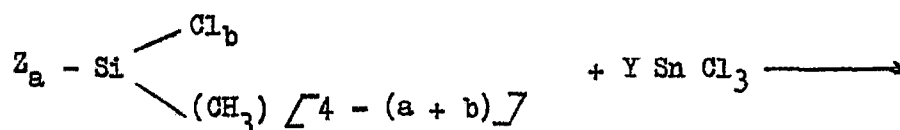
20.





5. en la cual los diversos grupos R_1, R_2, R_3 idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado saturado o insaturado de carácter alifático, cicloalquilo o aromático, pudiendo constituir los dos radicales R_1 y R_3 con los dos carbonos etilénicos a los cuales van unidos un ciclo insaturado que tenga 5 ó 6 átomos de carbono nucleares, siendo b nulo
 - a es una cifra seleccionada entre 1, 2, 3 y 4 (a + b) siendo inferior o igual a 4.

10. Sin querer conjeturar en torno al mecanismo de la reacción, puede representarse este último de la forma siguiente:



15. Más particularmente, cuando $Z = Z_1$ es con preferencia nulo o igual a 1 y cuando n es igual a 1, el símbolo R representa un átomo de cloro o un radical metilo. Cuando $Z = Z_2$, a es preferentemente igual a 1 y R_1, R_2, R_3 representan con preferencia átomos de hidrógeno, radicales hidrocarbonados alifáticos saturados o insaturados, rectos o ramificados, que tienen al menos 6 átomos de carbono, radicales cicloalquilo o cicloalqueno que poseen 4 a 6 átomos de carbono nucleares, radicales fenilo, alquilenos o fenilalquilo cuyo grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono.
- 20.

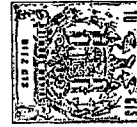


- Y representa preferentemente un átomo de cloro, un radical hidrocarbonado alifático saturado o insaturado, recto o ramificado, que tiene al menos 6 átomos de carbono tal como los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, t-butilo, vinilo y alilo, un radical cicloalquilo o cicloalqueno que posee de 4 a 6 átomos de carbono nucleares, un radical fenilo, alquilfenilo o fenilalquilo cuyo grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono.
- 5.

- Entre los compuestos organosilícicos utilizables en el procedimiento según el invento pueden citarse a título ilustrativo, en los cuales Z se halla representado por Z₂, divinildimetilsilano, propenil-1 trimetilsilano, isopropenil-1 trimetilsilano, isopropenil-1 trimetilsilano, butenil-1 trimetilsilano, (metil-2, butenil-1) trimetilsilano, (metil-1, pentenil-1) trimetilsilano, (dimetil-1, butenil-1) trimetilsilano, difenil-1, 2 ó 2,2-viniltrimetilsilano, (metil-1 fenil-4) butenil-1 trimetilsilano.
- 10.
- 15.

- Entre los compuestos organosilícicos utilizables en el procedimiento según el invento pueden citarse a título ilustrativo, entre los compuestos en los cuales Z se halla representado por Z₁: feniltriclorosilano, p-clorofeniltriclorosilano, difenildiclorosilano, fenildimetilclorosilano, feniltrimetilsilano, fenilmetildiclorosilano, trifenilclorosilano, tetrafenilsilano, fenilbencildiclorosilano, p-tolilmetildiclorosilano, bis-p-tolildiclorosilano, bis-p-tolilmetilclorosilano.
- 20.
- 25.

- Entre los cloroestaños de fórmula (II) utilizables en el procedimiento según el invento pueden citarse a título ilustrativo: tetracloroestaño, feniltricloroestaño, viniltricloroestaño, butiltricloroestaño, octiltricloroestaño, ciclohexiltricloroestaño, octiltricloroestaño, ciclohexiltricloro-
- 30.



estaño o benciltricloroestaño.

5. El cloruro de aluminio, que es el catalizador de la reacción de redistribución del presente procedimiento, puede utilizarse en proporciones ponderales que van de 0,1 a 10 % y con preferencia de 0,5 a 5 % con relación al peso total de los compuestos utilizados. Puede eventualmente efectuarse la reacción en el seno de un disolvente inerte respecto a los reactivos y a los productos de la reacción. A título ilustrativo pueden mencionarse entre los disolventes utilizables: benceno, 10. tolueno, hexano o ciclohexano.

15. El compuesto organosilícico (III) y el halogenuro de estaño (II) pueden ponerse en reacción en proporciones cualesquiera. En general, se añade un ligero exceso de compuesto organosilícico con relación a la estequiometría de la reacción, tal como se define anteriormente. Los reactivos, el catalizador y eventualmente el disolvente son calentados en fase líquida a una temperatura generalmente comprendida entre 10 y 250°C y con preferencia entre 20 y 200°C. El orden de 20. utilización de los reactivos no es crítico. En general se parte del conjunto de los reactivos a la temperatura deseada hasta el final de la reacción; se puede igualmente introducir progresivamente el compuesto de silicio en el recipiente que contiene previamente tetracloroestaño (organotricloroestaño) y cloruro de aluminio. Pueden además eliminarse los productos 25. volátiles engendrados durante la reacción, a medida que se forman. La reacción puede realizarse a una presión inferior, igual o superior a la presión atmosférica.

30. Al final del periodo de calentamiento pueden separarse los constituyentes de la mezcla reactiva por cualquier método conocido, por ejemplo por destilación fraccionada. Se



5. puede eventualmente, a fin de evitar el deslizamiento del cloruro de aluminio en los destilados y la formación de reacciones parásitas posteriores, complejar el catalizador en la mezcla final. Esta operación puede efectuarse por adición de una cetona tal como acetona a una temperatura del orden de 20 a 25°C por ejemplo. Se puede además agregar a la mezcla final un halogenuro alcalino, tal como cloruro sódico, y someter la mezcla a un corto calentamiento.

10. El procedimiento según el invento permite obtener numerosos fenilcloroestannanos y alquenilcloroestannanos. Entre los fenilcloroestannanos citaremos a título ilustrativo: feniltricloroestaño, p-clorofeniltricloroestaño, p- m- u o- metilfeniltricloroestaño, difenildicloroestaño, fenilmetildicloroestaño, fenilbutildicloroestaño, fenilvinildicloro-
15. estaño.

Entre los alquenilcloroestannanos citaremos a título ilustrativo: viniltricloroestaño, propenil-1 tricloroestaño, butenil-1 tricloroestaño, divinildicloroestaño, vinilbutildicloroestaño, vinilmetildicloroestaño, vinilfenildicloroestaño...

20. Los alquenilcloroestannanos, y en particular los vinilcloroestannanos, constituyen intermediarios de síntesis importantes en química organo-metálica. Permiten tener acceso a compuestos que tienen aplicaciones industriales varias, en particular en el terreno de los fungicidas y de los estabilizadores para materias plásticas. Pueden mencionarse en el con-
25. texto presente las vinilmercaptidas y los vinilmaleatos de organoestaño.

Los organocloroestannanos que comprenden grupos aromáticos directamente unidos al átomo de estaño, y en particular los fenilcloroestannanos, permiten obtener compuestos que
30.



poseen aplicaciones industriales variadas, entre las cuales pueden citarse la preparación de fungicidas y de estabilizantes.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento.

5.

EJEMPLO 1

Se introducen en un matr az 130 g de cloruro estánico y 7 g de cloruro de aluminio triturado, después se vacían en 1 h, a temperatura ambiente (20 C), 75 g de trimetilfenilsilano y a continuación 6,1 g de acetona. Por rectificación de la mezcla se obtienen 120 g de feniltricloroestannano (Eb₆ : 110 - 114 C) (rendimiento: 79,5 %).

10.

EJEMPLO 2

Se introducen en un matr az 100,7 g de triclorofenilestannano y 5,1 g de cloruro de aluminio, y se vacío en 1 h, a 20 C, 50 g de trimetilfenilsilano. Tras añadir 4,4 g de acetona, se obtiene por destilación el difenildicloroestannano con un rendimiento de 25 %.

15.

EJEMPLO 3

Se introducen en un matr az reactor 127 g de difenildiclorosilano, 130 g de cloruro estánico y 9,7 g de cloruro de aluminio, y se lleva la mezcla durante 2 h a 100 C. Tras enfriarla a temperatura ambiente, se agregan 7,6 g de acetona y se obtiene por deslizi n el feniltricloroestannano con un rendimiento de 66,1 %.

20.

25.

EJEMPLO 4

Se calienta durante 2 h a 200 C la mezcla reaccional constituida por:

30.

- triclorofenilestannano	60,4 g
- difenildiclorosilano	50,6 g
- cloruro de aluminio	3,8 g



Tras enfriar a temperatura ambiente, se agregan 3,3 g de acetona y se aísla después de destilación el difenildicloroestannano con un rendimiento de 34,4 %.

EJEMPLO 5

5. Se introducen en un matríz 169,2 g de butiltricloroestannano, 60 g de trimetilvinilsilano y 1 g de cloruro de aluminio triturado, se llevan los reactivos a reflujo durante 1 h (T: 75 - 76°C). Tras enfriamiento a temperatura ambiente, se agregan, se agregan 2 ml de acetona manteniendo durante 1 h
10. la agitación. Por rectificación se obtiene una primera fracción de 63 g (Eb760 : 55-56°C) constituida por trimetilclorosilano y una segunda fracción de 151,5 g (Eb3 : 63 - 69°C) constituida por vinilbutildicloroestannano (F : 27°C).

EJEMPLO 6

15. Se introducen en un matríz 260,7 g de cloruro estánico, 100 g de trimetilvinilsilano y 1,5 g de cloruro de aluminio triturado. Según una forma de realización idéntica a la del ejemplo 1, se aíslan, tras rectificación, 101 g de trimetilclorosilano y 191,5 g de viniltricloroestannano (Ebl3 : 55-60°C).
- 20.

EJEMPLO 7

Las cantidades siguientes de reactivos se introducen en un matríz reactor:

25.	cloruro estánico	130,5 g
	trimetilvinilsilano	150 g
	cloruro de aluminio	2 g

Según la forma de realización de las pruebas anteriores, se aíslan, tras rectificación, 144,5 g de trimetilclorosilano y 106 g de divinildicloroestannano (Ebl3 : 76-80°C).



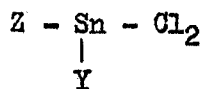
EJEMPLO 8

5. Se introducen en un matr az 120 g de metiltricloro-
estannano, 53 g de trimetilvinilsilano y 1 g de cloruro de alu-
minio. Seg un la forma de realización de las pruebas anteriores,
se aislan por destilación 53 g de trimetilclorosilano y 99 g
de metilvinildicloroestannano (Eb760 : 189-190 C).

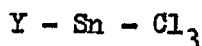
N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren
su principio fundamental. También se hace constar que el inven-
to corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en
Francia con los nos. y fechas: 72-29099 de 11 de agosto de
1.972 y 72-29100 de 11 de agosto de 1.972, acogiéndose por lo
tanto a los beneficios que concedan los Convenios Internacio-
nales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del refe-
rido invento por lo que se solicita Patente de Invención por
20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE CLORO
ESTANNANOS; caracterizándose por lo siguiente:

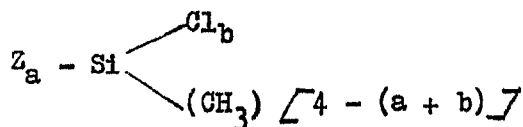
20. 1.- Procedimiento de obtención de cloroestannanos,
de fórmula:



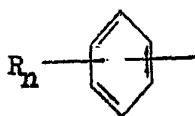
25. caracterizado porque se hace reaccionar, en presencia de clo-
ruro de aluminio utilizado como catalizador, un halogenuro de
estaño de fórmula:



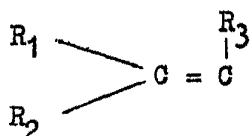
y un compuesto organosilícico de fórmula:



5. en las cuales Y es un átomo de cloro o un radical hidrocarbonado saturado o insaturado de carácter alifático, cicloalquilo o aromático; y Z se selecciona entre los grupos Z₁ que tienen por fórmula:



10. en la cual R representa un átomo de cloro o un radical alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono y en la cual n es una cifra seleccionada entre 0, 1 y 2, siendo b una cifra seleccionada entre 0, 1, 2 y 3, y Z₂ que tiene por fórmula:



15. en la cual los diversos grupos R₁, R₂, R₃, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado saturado de carácter alifático, cicloalquilo o aromático, pudiendo constituir los dos radicales R₁ y R₃, con los dos carbonos etilénicos a los cuales van unidos, un ciclo insaturado que tiene 5 ó 6 átomos de carbono nucleares, siendo b nulo, a es una cifra escogida entre 1, 2, 3 y 4, siendo la suma (a + b) inferior o igual a 4.

20. *W/* 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los diversos símbolos poseen la significación siguiente: Y representa un átomo de cloro, un radical hidro-



- carbonado alifático saturado o insaturado, recto o ramificado que tiene al menos 6 átomos de carbono, un radical cicloalquilo o cicloalqueno que tiene 4 a 6 átomos de carbono nucleares, un radical fenilo, alquilfenilo o fenilalquilo cuyo grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono; para $Z = Z_1$: n es nulo o igual a 1; R representa un átomo de cloro o un radical metilo; para $Z = Z_2$: a es igual a 1; R_1, R_2, R_3 son átomos de hidrógeno, radicales hidrocarbonados alifáticos, saturados o insaturados, rectos o ramificados que tienen a lo sumo 6 átomos de carbono, radicales cicloalquilo o cicloalqueno que poseen 4 a 6 átomos de carbono nucleares, radicales fenilos, alquilfenilos o fenilalquilos cuyo grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y por otra parte los dos radicales R_1 y R_3 pueden constituir con los dos carbonos etilénicos a los cuales van unidos un ciclo insaturado que posee 5 ó 6 átomos de carbono nucleares.
5.
10.
15.

3.- Procedimiento de obtención de cloroestannanos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 de Julio de 1933

RHONE-POULENC S.A.

L. GÓMEZ ACEBS Y ROJAS
p. Firmado: L. Gasta Ferrández

M/