



FE. 4-9-75
 CO7F

419771

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

de una Patente de Invención a nombre de:

SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-

lidad alemana, domiciliada en 1 BERLIN

65, Müllerstrasse 170-172 y en 4619

BERGKAMEN, Waldstrasse 14 (Alemania); por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TRI

CLORUROS DE ALCOHILESTAÑO SUPERIORES".

-----ooo000ooo-----

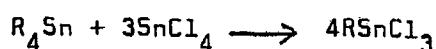
Los tricloruros de alcohol estaño son etapas pre-
 vias importantes para la preparación de estabilizadores del
 poli(cloruro de vinilo). La transferencia de grupos alcohili-
 lo al átomo de estaño puede llevarse a cabo de diferentes
 modos (W. P. Neumann : Die organische Chemie des Zinns,
 Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart, 1967, páginas 16 a 35).
 No obstante, la mayor parte de las veces se obtiene una
 mezcla de cloruros de estaño con mayor grado de alcoholila-
 ción. Esto ocurre de modo especial en la preparación de
 cloruros de alcohol-estaño a partir de tetracloruro de es-

5

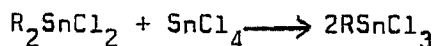
10



taño y compuestos de alcoholaluminio, en que resulta una
mezcla de cloruro de trialcohilestaño y tetraalcohilestaño.
Las etapas de menor grado de alcoholación pueden obtenerse
entonces mediante el denominado comproporcionamiento (loc.
5 cit. páginas 41-43). Se obtienen tricloruros de alcoholista
ño por ejemplo mediante comproporcionamiento de estaño-
tetraalcoholes con tetracloruro de estaño :



La preparación de los trihalogenuros de alcoholista-
10 taño de acuerdo con este procedimiento está limitada no obs-
tante a pocos grupos alcoholilo (por ejemplo al grupo vinilo)
o sólo se desarrolla en un disolvente especial ($POCl_3/P_2O_5$).
La razón de esta dificultad ha de ser vista en que la etapa



15 necesaria para el total comproporcionamiento sólo puede rea-
lizarse en los citados casos excepcionales. Se han desarro-
llado, no obstante, métodos de acuerdo con los cuales se
forman tricloruros de alcoholistaño junto con cloruros de
dialcohilestaño o trialcohilestaño (memoria de patente ale-
20 mana 1.161.893, memoria de patente británica 739.883). A
partir de dichas mezclas pueden obtenerse tricloruros de
dialcohilestaño, por ejemplo, por destilación. No obstante,
este método, a causa de los elevados puntos de ebullición de



los tricloruros de alcohilestaño de cadena larga está fuertemente limitado y entra en consideración en la práctica sólo para la preparación de los tricloruros de alcohilestaño inferiores.

5 La posibilidad más sencilla de preparar los tricloruros de alcohilestaño superiores sería la transferencia de sólo uno de dichos radicales alcohilo a SnCl_4 . Esto, no obstante, no podía ser realizado hasta ahora partiendo de los aluminio-trialcohilos superiores fácilmente accesibles en la
10 técnica o de los cloruros de alcohilaluminio superiores.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para la preparación de tricloruros de alcohilestaño superiores de la fórmula general I



15 el cual está caracterizado porque

a) se hacen reaccionar compuestos de alcohilaluminio superiores de la fórmula general II



20 en la que x es 1, 2 ó 3, o mezclas de estos compuestos con las cantidades calculadas de alcoholatos de aluminio de la fórmula general III





para formar compuestos de las fórmulas generales IV, V ó VI



5 o para formar mezclas de estos compuestos, y porque

b) los compuestos de las fórmulas generales IV hasta VI se hacen
reaccionar con las cantidades calculadas de tetracloruro de
estaño, y los compuestos de órgano-estaño resultantes de la
fórmula general I son aislados después de hidrólisis ácida
10 de los compuestos de aluminio,

significando R y R' radicales hidrocarbonados con 3 a 18 átomos
de carbono alifáticos o cicloalifáticos, saturados o insatura-
dos, de cadena recta o ramificada, y significando R' de modo
especial el radical isopropilo, el radical sec-butilo o el ra-
dical ter.-butilo.
15

Los alcoholatos de alcoholaluminio superiores no
han sido preparados hasta ahora por comproporcionamiento a
partir de compuestos de alcoholaluminio superiores y alcoholato-
tos de aluminio. De este modo se obtuvieron hasta ahora única-
mente los compuestos metálicos y etílicos (A.V. Grosse, J.M.
20 Mavity : J. Org. Chem. 5 (1940) 118, 119). Una cosa similar
ocurre con los cloruros de alcoholalcoxialuminio (memoria de
patente alemana 1.070.179). A causa de la sabida pequeña reac-



tividad de compuestos de alcoholaluminio superiores en comparación con los homólogos superiores, una propiedad que puede ser observada por ejemplo en el caso de reacciones de formación de complejo, no podía preverse que compuestos de alcoholaluminio superiores pudieran ser hechos reaccionar con alcoholatos de aluminio de manera sencilla para formar los alcoholatos de alcoholaluminio superiores o los cloruros de alcoholalcoxialuminio superiores.

La preparación de tricloruros de alcoholestaño superiores por reacción de SnCl_4 con el producto de reacción de compuestos de alcoholaluminio superiores de la fórmula general $\text{R}_x\text{AlCl}_{3-x}$ ($x = 1, 2, 3$) con alcoholatos de aluminio de la fórmula general $\text{Al}(\text{OR}')_3$ se hace posible de modo sorprendentemente bueno.

Hasta ahora sólo se había hecho reaccionar etilato de dietilaluminio con tetracloruro de estaño en éter (W. P. Neumann : Liebigs Ann. Chem. 653 (1962) 163). La separación y el aislamiento de los productos de reacción se efectuaban por destilación. No obstante tal método de preparación ya no puede ser utilizado en la práctica, a causa de la inestabilidad térmica del complejo de éter y $\text{Cl}_2\text{AlOC}_2\text{H}_5$ resultante, para tricloruros de alcoholestaño más elevados que el tricloruro de etilestaño.

Dado que los compuestos de alcoholaluminio superiores son agentes de alcoholación más débiles que sus homólogos inferiores, debía esperarse que los alcoholatos de alcoholaluminio superiores fuesen agentes de alcoholación todavía más débiles que el etilato de dietilaluminio. Por lo tanto



es sorprendente el hecho de que los alcoholatos de alcoholaluminio superiores o los cloruros de alcoholalcoxialuminio superiores pudieran ser utilizados para la monoalcoholación del SnCl_4 .

5 Para la preparación de las sustancias citadas en el procedimiento de acuerdo con el invento se hacen reaccionar los compuestos de alcoholaluminio superiores con el alcoholato de aluminio en una proporción molar de 4 : 1 hasta 1 : 2. Las temperaturas de reacción pueden encontrarse entre 10 la temperatura ambiente y la temperatura de descomposición de la mezcla de reacción, pero preferiblemente entre 40°C y 120°C . Para la realización de esta reacción, se dispone previamente por ejemplo el compuesto de alcoholaluminio bajo gas protector y se añade con agitación el alcoholato de aluminio. 15 La reacción es débilmente exotérmica. Los productos de reacción puros son en la mayor parte de los casos líquidos incoloros y transparentes. Al aumentar el número de átomos de carbono del radical alcoholo se hacen viscosos y finalmente sólidos.

 Los rendimientos son prácticamente cuantitativos. 20 Pueden utilizarse también sustancias de partida técnicas. En este caso los productos de reacción están la mayor parte de las veces ligeramente coloreados y contienen con frecuencia pequeñas cantidades de sustancias enturbiadoras. No obstante tales productos de reacción pueden ser transformados ulterior- 25 mente sin ninguna desventaja. No es necesaria ninguna operación de purificación. La reacción puede llevarse a cabo también en presencia de un disolvente orgánico fuerte. Los alcoholatos de alcoholaluminio superiores y los cloruros de al



cohilalcoxialuminio superiores preparados de acuerdo con el invento son sensibles frente al oxígeno del aire y al agua, aparte de algunas pocas excepciones.

5 Para la reacción de los alcoholatos de alcohilalu-
minio superiores o de los cloruros de alcohilalcoxialuminio superiores con el tetracloruro de estaño de acuerdo con el procedimiento del invento, se dispone previamente de modo conveniente el tetracloruro de estaño en un recipiente de reacción apropiado y bajo gas protector se añade la cantidad
10 calculada (proporción molar 2:1 hasta 1:1) del compuesto de alcohilaluminio.

Las temperaturas de reacción pueden encontrarse entre la temperatura ambiente y la temperatura de descomposición de la mezcla de reacción, pero preferiblemente por debajo de 80°C. Con el fin de completar la reacción se añade
15 entonces, también a temperaturas por debajo de 80°C, un éter, preferiblemente di-n-butiléter y una vez terminada la reacción se hidroliza el compuesto de aluminio resultante vertiendo la mezcla de reacción en una solución acuosa de cloruro de hidrógeno. Después de separación entre fases y de aislamiento del éter por destilación queda el tricloruro de alcohilestaño superior en forma de líquido o en forma de sustancia sólida de bajo punto de fusión, con elevado grado de pureza. La proporción de compuestos de estaño con mayor grado de alcohilación se encuentra en general por debajo de 5%.
20
25

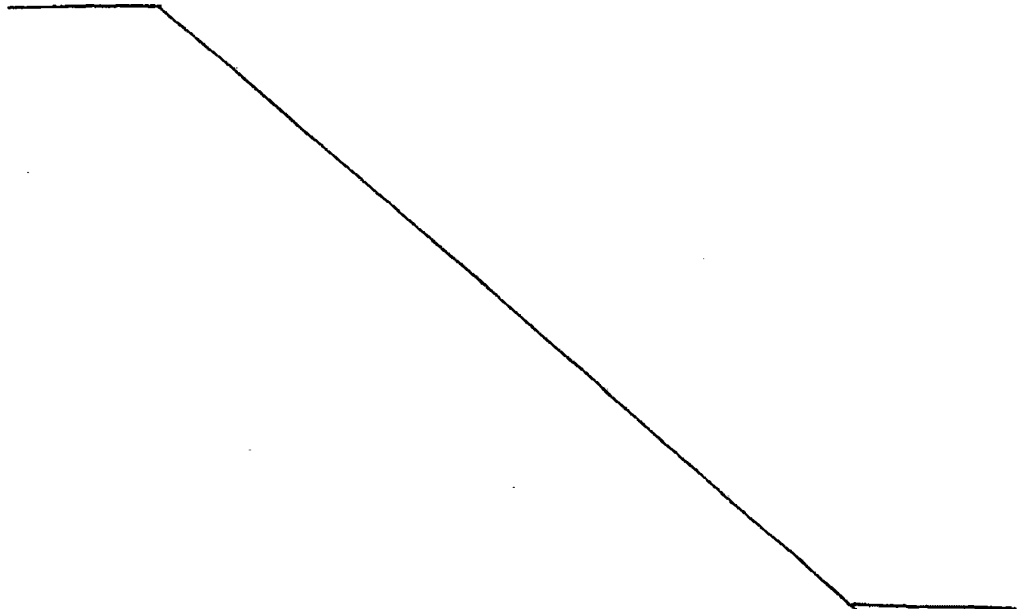
El procedimiento de acuerdo con el invento será explicado con mayor detalle mediante los siguientes Ejemplos:

EJEMPLO 1

890 g (2,4 moles) de trioctilaluminio son dispuestos previamente en un recipiente de reacción apropiado bajo nitrógeno como gas protector, y son calentados a 85°C. A
5 continuación se añaden con agitación a 85-95°C 240 g (1,2 moles) de isopropilato de aluminio. Cuando está terminada la adición, se agita la mezcla de reacción durante 1 hora a 85°C. Después del enfriamiento se obtienen 1.130 g de isopropilato de dioctilaluminio. Este es un líquido, que a 20°C
10 posee una densidad de 0,85 g/cm³ y una viscosidad de aproximadamente 28 cSt.

EJEMPLOS 2 a 11

Tal como se describe en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar compuestos de alcoholaluminio con alcoholatos de aluminio :
15





Ejem plo.	$R_x AlCl_{3-x}$ R	R'_x Al(OR') ₃	$R_x AlCl_{3-x}$ Al(OR') ₃	Temperatura en °C	$R_x Al(OR')_y Cl_z$
2	C_4H_9 3	iC_3H_7	2 : 1	50 - 80	$(C_4H_9)_2 Al-O-iC_3H_7$
3	iC_4H_9 3	iC_4H_9	2 : 1	20 - 60	$(iC_4H_9)_2 Al-O-iC_3H_7$
4	C_8H_{17} 3	sec. C_4H_9	2 : 1	20 - 50	$(C_8H_{17})_2 Al-O-sec.C_4H_9$
5	C_8H_{17} 3	tert. C_4H_9	2 : 1	100 - 120	$(C_8H_{17})_2 Al-O-tert.C_4H_9$
6	C_8H_{17} 3	C_8H_{17}	2 : 1	100 - 120	$(C_8H_{17})_2 Al-O-C_8H_{17}$
7	C_8H_{17} 3	iC_8H_{17}	2 : 1	100 - 120	$(C_8H_{17})_2 Al-O-iC_8H_{17}$
8	$C_{14}H_{29}$ 3	iC_3H_7	2 : 1	35 - 115	$(C_{14}H_{29})_2 Al-O-iC_3H_7$ ²⁾
9	$C_{18}H_{37}$ 3	iC_3H_7	2 : 1	105 - 120	$(C_{18}H_{37})_2 Al-O-iC_3H_7$ ²⁾
10	C_8H_{17} 3	sec. C_4H_9	1 : 2	20 - 120	$C_8H_{17} Al(O-sec.C_4H_9)_2$
11	C_8H_{17} ^{1,5³⁾}	iC_3H_7	1 : 1	60 - 70	$C_8H_{17} Al(OiC_3H_7)Cl$
12	C_8H_{13} 3 ¹⁾	iC_3H_7	2 : 1	70 - 85	$(C_8H_{13})_2 Al-O-iC_3H_7$ ¹⁾



2) Sólido a la temperatura ambiente

3) Sesquicloruro de octilaluminio

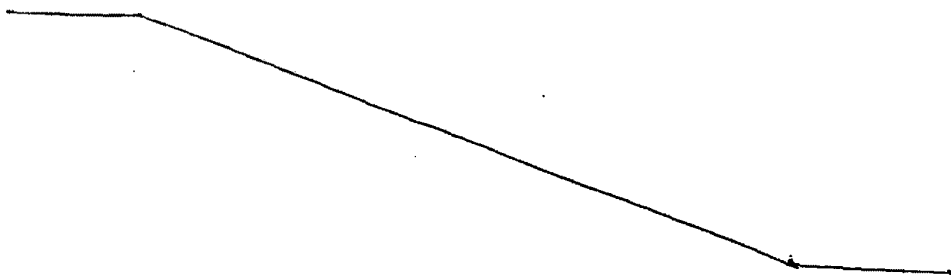


EJEMPLO 13

En un matraz de tres bocas de 1 litro provisto de agitador, suplemento superior de Claisen, termómetro, refrigerante a reflujo y embudo de goteo se añaden 520 g (2 moles) de SnCl₄. A esto se añaden gota a gota con agitación y enfriamiento a 40°C en el espacio de 30 minutos 329 g (1,05 moles) de isopropilato de dioctilaluminio. Se agita durante 15 minutos a 40°C y luego se añaden gota a gota, también con agitación y refrigeración a 40-50°C, 260 g (2 moles) de di-n-butiléter. Aproximadamente 15 minutos después de terminada la adición se vierte la mezcla de reacción en 350 ml de una solución acuosa al 3% de cloruro de hidrógeno enfriada con hielo. Se separa la fase orgánica y tras separar por destilación el di-n-butil-éter a presión reducida se obtienen 680 g de producto bruto con un contenido de estaño de 33,9 % (calculado 35,09%). Esto corresponde a un rendimiento de 97%, referido al estado empleado en forma del SnCl₄.

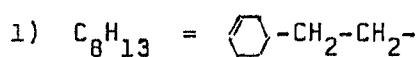
EJEMPLOS 14 a 22

Tal como se describe en el Ejemplo 13 se hace reaccionar SnCl₄ con alcoholato de alcohol aluminio o con cloruro de alcoholalcoxialuminio:

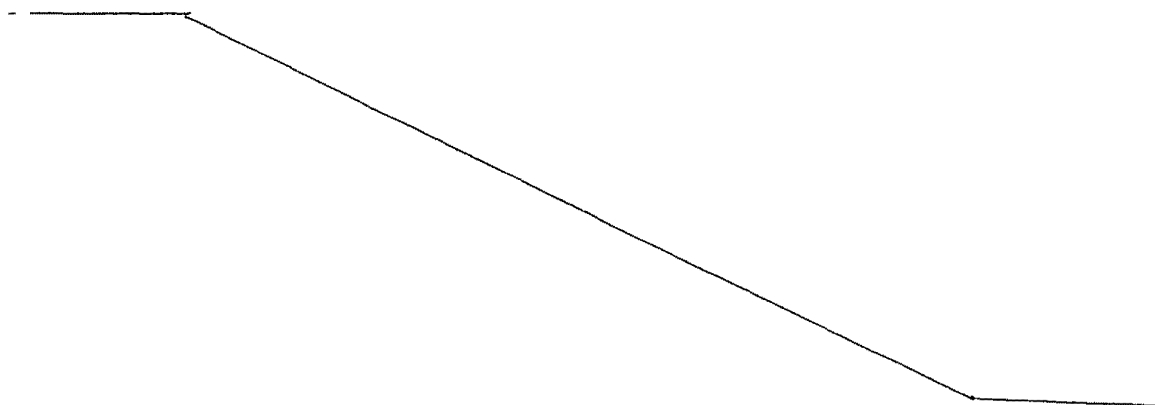




Ejem plo.	$R_x Al(OR^y)_y Cl_z$	Propor ción molar de Sn/ Al	Tempera tura en °C	R-SnCl ₃	% de rendi miento
14	$(iC_4H_9)_2 Al-O-iC_3H_7$	2 : 1	40	$iC_4H_9 SnCl_3$	80
15	$(C_4H_9)_2 Al-O-iC_3H_7$	2 : 1	40	$C_4H_9 SnCl_3$	86
16	$(C_8H_{17})_2 Al-O-iC_3H_7$	2 : 1	70	$C_8H_{17} SnCl_3$	90
17	$C_8H_{17} Al(O-iC_3H_7)Cl$	1 : 1	25	$C_8H_{17} SnCl_3$	80
18	$(C_8H_{17})_2 Al-O-sec.C_4H_9$	2 : 1	40	$C_8H_{17} SnCl_3$	95
19	$(C_8H_{17})_2 Al-O-tert.C_4H_9$	2 : 1	40	$C_8H_{17} SnCl_3$	95
20	$(C_{14}H_{29})_2 Al-O-iC_3H_7$	2 : 1	60	$C_{14}H_{29} SnCl_3$	80
21	$(C_{18}H_{37})_2 Al-O-iC_3H_7$	2 : 1	60	$C_{18}H_{37} SnCl_3$	72
22	$(C_8H_{13})_2 Al-O-iC_3H_7$ ¹⁾	2 : 1	40	$C_8H_{13} SnCl_3$ ¹⁾	90



2) Sólido a la temperatura ambiente.



419771



N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para la preparación de tricloruros de alcohilestano superiores de la fórmula general I

5



caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de alcoholaluminio superiores de la fórmula general II



10

en la que x es 1, 2 ó 3, o mezclas de estos compuestos con las cantidades calculadas de alcoholatos de aluminio de la fórmula general III



para formar compuestos de las fórmulas generales IV, V o VI

15



20

o para formar mezclas de estos compuestos, y porque los compuestos de las fórmulas generales IV hasta VI se hacen reaccionar con las cantidades calculadas de tetracloruro de estano y los compuestos de organoestano de la fórmula general I resultantes son aislados después de hidrólisis ácida de los compuestos de aluminio, significando R y R' radicales hidrocarbonados con 3 a 18 átomos de carbono alifáticos o

ME



cicloalifáticos, saturados o insaturados, de cadena recta o ramificada, y significando R' especialmente el radical isopropilo, el radical sec.-butilo o el radical ter.-butilo.

5

2.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TRICLORUROS DE ALCOHILESTAÑO SUPERIORES".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 de Mayo 1973

CARLOS FERNANDEZ DANDELAS
P P