

430588

Int. Cl. C07F

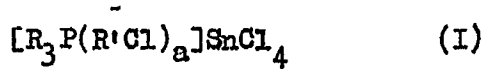
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DICLORURO DE DIMETIL-ESTAÑO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a compuestos de la fórmula



en la que

- 5. R es un grupo alquílico de 1 a 18 átomos de carbono, lineal o ramificado;
- R' tiene el mismo significado que R o es un átomo de Cl;

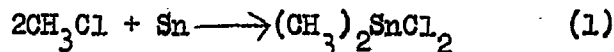
y

- 10. a tiene el valor de 0 ó 1,

y a su empleo en la preparación de dicloruro de dimetil-

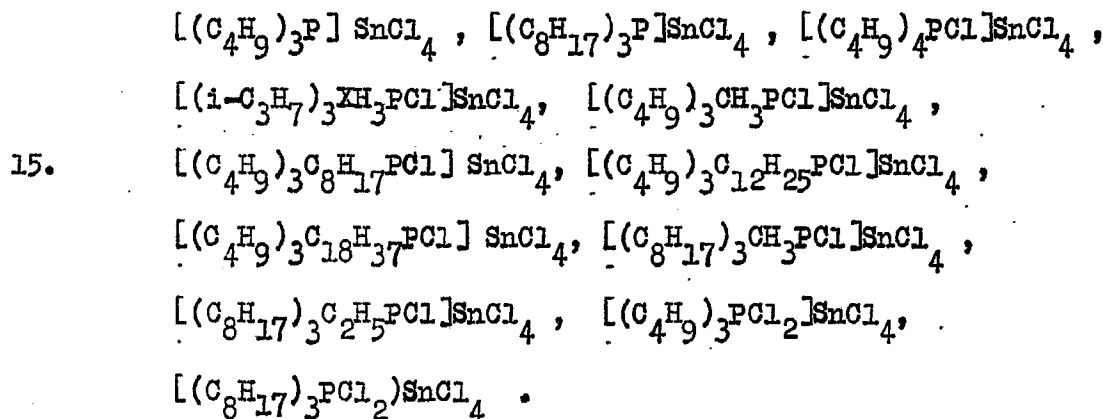


-estaño a partir de estaño metálico o aleaciones de estaño con cloruro de metilo, según la ecuación



5. a temperatura de 100 a 300° y con presión de 0 a 150 atmósferas absolutas, caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de uno, a lo menos, de los compuestos de la fórmula I.

10. De preferencia R en la fórmula I es un grupo alquílico lineal o ramificado, con 1 a 12, y en particular 1 a 8, átomos de C, mientras que R' tiene preferentemente el mismo significado que R o significa un átomo de Cl. Se prefieren especialmente los compuestos de las fórmulas

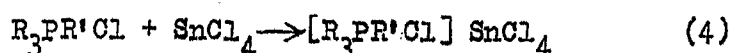
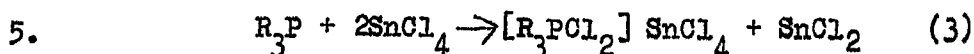
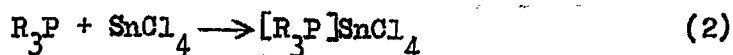


20. Los compuestos de la fórmula I en que R, R', y a tienen el significado que se ha expuesto son buenos catalizadores y cocatalizadores, por ejemplo para polimerizaciones y policondensaciones y para la síntesis de compuestos orgánicoelementales. Sus propiedades biocidas abren amplias posibilidades de empleo, por ejemplo como
25. herbicidas.

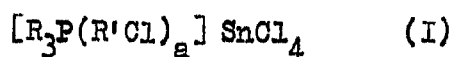
Para preparar los compuestos de este invento



se hacen reaccionar compuestos de fosfano con cloruro de estaño tetravalente, con o sin disolvente, a temperaturas de 20 a 150°C;



Otro objeto de este invento es pues un procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula I



10. en la que

R es un grupo alquílico de 1 a 18 átomos de C, lineal o ramificado;

R' tiene el mismo significado que R o es un átomo de Cl;

15.

y

a tiene el valor de 0 ó 1,

caracterizado por hacerse reaccionar compuestos de fosfano R_3P , o sus productos de cuaternización $R_3PR'Cl$, a temperaturas de 20 a 150°C con tetracloruro de estaño.

20.

Para preparar los compuestos de la ecuación 3, puede hacerse reaccionar la fosfina, incluso antes de la reacción con el cloruro de estaño tetravalente, con otros oxidantes desprendedores de cloro, como el cloruro de fósforo pentavalente, el cloruro de antimonio pentavalente, el cloruro de plomo tetravalente o el cloruro de sulfurilo, o con cloro elemental.

25.

Compuestos de fosfano aptos para esta síntesis son, por ejemplo, la trimetil-, trietil-, tripropil-,



5. trisopropil-, tributil-, trihexil-, triheptil-, trioc-
til- y tris-2-etilhexil-fosfina y sus productos de cuater-
nización con cloruro de metilo, de etilo, de propilo, de
isopropilo, de butilo, de octilo, de 2-etilhexilo y de
laurilo, así como con cloruro de dibutildimetilfosfonio
y con cloruro de dioctildimetil-fosfonio.

10. Los compuestos conformes a este invento son
en particular excelentes catalizadores para la preparación
de compuestos organoestánnicos a partir de estaño metálico,
aleaciones estánnicos o cloruro de estaño divalente y halu-
ros orgánicos, y preferentemente para la preparación de
dicloruro de dimetil-estaño a partir de estaño y cloruro
de metilo.

15. El dicloruro de dimetil-estaño es un producto
intermediario importante para los estabilizadores a base
de metil-estaño que se utilizan para estabilizar los polí-
meros que contienen cloro. Se emplea también como catali-
zador en la condensación de poliésteres.

20. Para la síntesis directa de dicloruro de dimetil-
estaño a partir de estaño metálico y cloruro de metilo se
han dado a conocer muy pocos procedimientos. Los catali-
zadores contienen la mayoría de las veces compuestos de
bromo o de yodo o bien yodo en forma elemental. La patente
británica 1.275.842 describe compuestos arsenoorgánicos
y antimonioorgánicos en combinación con yodo como cataliza-
dores. Los rendimientos son bajos y llegan a lo máximo al
25. 46 % en 5 horas. La solicitud de patente alemana 1.768.914



- reivindica compuestos organoantimoniales como aceleradores de la reacción. Se añaden siempre yodo o compuestos de yodo o bromo. Los mejores rendimientos se hallan en 90 % después de 16 horas de reacción. La solicitud de patente alemana 1.217.951 cita trihaluros de arsénico o de antimonio en combinación con compuestos de yodo. Se exponen únicamente síntesis de haluros de alquil-estaño con 4 a 12, y en particular con 8, átomos de carbono en el radical de hidrocarburo. En todos estos procedimientos se originan compuestos indeseados de triorganoestaño. Ninguna de estas publicaciones hace alusión a una reciclización del caro yodo o bromo al circuito de reacción. Tampoco dan indicación ninguna respecto a la duración de vida y la reutilización de los catalizadores usados, punto que es de importancia capital para la economía de un procedimiento.
- 5.
- 10.
- 15.

Estas publicaciones adolecen además del defecto de elegir como aceleradores de la reacción compuestos que participan en reacciones de coproporcionamiento con haluros organoestánnicos y que por lo tanto contaminan los productos de la reacción con sustancias indeseadas, circunstancia que ha de tenerse en cuenta especialmente por la toxicidad de los compuestos de arsénico.

20.

La solicitud de patente alemana 1.817.549, reivindica como catalizadores yoduros de tetraalquilemonio y de tetraalquillfosfonio. También aquí existe el inconveniente de que el catalizador, al separarse por destilación los productos de la reacción, se va empobreciendo con el tiempo en los compuestos de yodo efectivos y por lo tanto merma en actividad. Mediante nueva adición de yodo es cier-

25.



- tamente posible en principio restablecer la efectividad inicial, pero este paso encarece suplementariamente el proceso. La otra alternativa consiste en devolver el yodo extraído. Dicha solicitud, que además de períodos de inducción prolongados (8 a 10 horas) muy perturbadores señala también el inconveniente de una fuerte formación de cloruro de triorganoestaño (alrededor del 50 %; véase el Ejemplo 26 más adelante) en el estadio inicial de la reacción, efecto que no se puede pasar por alto a causa especialmente de la toxicidad de los compuestos de trimetil-estaño, da ciertamente indicaciones para la reciclización de los compuestos de yodo excluidos en la destilación, pero el método de extracción empleado para la separación de los cloruros de alquil-estaño es demasiado oneroso para un procedimiento industrial.
- 5.
- 10.
- 15.

También es desventajoso que todos los sistemas catalizadores que contienen yodo remiten rápidamente en su actividad por la no regeneración, es decir, cuando se procede a nueva adición de yodo o compuestos de éste o cuando se reciclan los compuestos de alquil-estaño-yodo al circuito. La dosificación renovada de yoduros de alquilo que no sólo son más caros, sino también más difíciles de obtener, grava un procedimiento con costes suplementarios.

20.

La solicitud de patente alemana 2.108.966 describe reacciones de cloruro de metilo aún en ausencia de yodo o compuestos de éste. Aunque los rendimientos finales son buenos, las velocidades de reacción resultan demasiado bajas para el empleo industrial.

25.

Ahora se ha descubierto que la reacción de es-



taño metálico o de aleaciones estánnicas con cloruro de metilo según la ecuación 1 en presencia de compuestos de la fórmula I en que R, R' y a tienen el significado que se ha expuesto conduce con gran rapidez reaccional a rendimientos excelentes.

5.

Para ello el estaño puede utilizarse en cualquier forma; por ejemplo, como polvo de estaño, esponja de estaño, hoja de estaño, estaño disperso o barras o pastillas de estaño. También son utilizables las aleaciones de estaño. En escala de laboratorio se prefieren el polvo de estaño mordentado con ácido clorhídrico, el granulado de estaño o las doladuras de estaño recién torneadas, así como el alambre de estaño cortado corto, con superficie pulida de arista viva.

10.

15.

Las ventajas especiales del empleo de los complejos de este invento son:

- los materiales de partida para prepararlos son de asequibilidad fácil,
- los complejos se originan muy rápidamente de los compuestos de partida, con disolventes o sin ellos, y no hay necesidad de aislarlos,
- los complejos se prestan asimismo bien como propio medio de reacción, pues en las condiciones indicadas para ésta son líquidos o estén fundidos y no resultan volátiles,

20.

25.

- a causa de su excelente solubilidad en los disolventes corrientes, los complejos pueden utilizarse también en dilución,
- tienen muy buen poder de solvatación respecto al

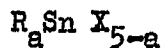


- cloruro de estaño divalente anhídrido, el cual se origina siempre como producto secundario en pequeñas cantidades, y pueden mantenerlo en solución durante la reacción y convertirlo con cloruro de metilo en tricloruro de monometil-estaño,
5. y
- por la ausencia de yodo o bromo o sus compuestos, no existen problemas de corrosión ni el problema de devolverlos al circuito reaccional (por ejemplo, la onerosa extracción o la dispendiosa recuperación a partir de las lejías de saponificación) y con ello se excluye al mismo tiempo el lastre de las aguas residuales, perjudiciales para el medio ambiente,
- 10.
- a pesar de la ausencia de yodo y bromo, se logran además de rendimientos excelentes, velocidades de reacción extraordinarias, que superan a las de todos los sistemas conocidos hasta ahora,
 - el rendimiento de producto, a causa de la ausencia de procesos de reesclusamiento o de nueva adición de catalizador, es constante y no está sometido a oscilaciones,
- 15.
- con su empleo no puede presentarse empobrecimiento del catalizador ni la consiguiente pérdida de actividad y se consigue por tanto mejor cargabilidad térmica y una duración mucho más larga del catalizador, con abaratamiento de la síntesis,
- 20.
- por la ausencia de elementos extraños, no se pro-
- 25.



- duce contaminación del producto de la reacción con otros cloruros metil-elementales, posiblemente tóxicos,
- no se originan haluros mixtos, sino cloruros puros, que se aíslan muy sencillamente,
 - la reacción empieza en seguida, sin el período de inducción de los otros procedimientos,
 - en el curso de la reacción no se presenta prácticamente cloruro de trimetil-estaño, indeseable a causa de su toxicidad,
 - por la complejación con tetracloruro de estaño no se combina nada de cloruro de metil-estaño con el catalizador, lo cual repercute en un aumento suplementario del rendimiento,
 - en las condiciones elegidas para la reacción los catalizadores son flúidos, y por tanto bombeables, y no empiezan a enturbiarse después de largo tiempo de reacción ni propenden a la formación de precipitados.
- Otra ventaja más de los complejos de este invento radica en que la velocidad de reacción extraordinariamente alta permite utilizar para la síntesis industrial, en lugar del estaño dividido (polvo, voladuras, granulado), las barras corrientes en el comercio, mucho más baratas.

La patente francesa 1.446.994 describe sin exposición de ejemplos, entre otras, complejos de fosfonio con haluros organoestánicos.





donde

X es un átomo de cloro o de bromo;

R es un grupo orgánico;

y

n es 1, 2 ó 3.

5.

Compuestos con a = 0, o sea, por ejemplo, con cloruro de estaño tetravalente, no se citan.

10.

Dicha patente francesa, que en sus 11 ejemplos sólo describe conversiones en presencia de compuestos de bromo, menciona en el número 1 también una fuerte formación de haluro de triorgano-estaño (53 %). Cuando se emplean los sistemas catalíticos conformes a este invento, no aparece prácticamente cloruro de trimetil-estaño.

15.

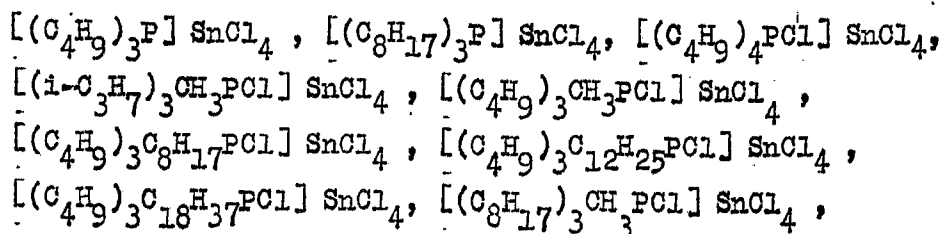
La superioridad de los catalizadores de este invento se demuestra comparando los Ejemplos 2 a 4 que se exponen más adelante con los Ejemplos 38 a 40.

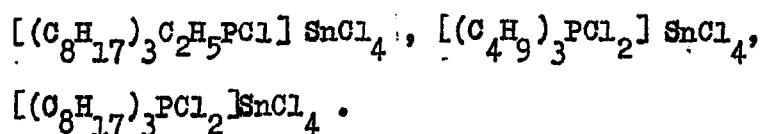
20.

El cloruro de estaño divalente que se origina como producto secundario según la ecuación 3 no necesita ser separado cuando se emplean como catalizadores para la preparación de dicloruro de dimetil-estaño los compuestos de este invento, porque prácticamente no influye en el curso de la reacción, dado que se transforma en tricloruro de monometil-estaño. Véanse los Ejemplos 45 y 46.

25.

Compuestos preferidos para el empleo como catalizadores son:





Los compuestos conformes a este invento pueden utilizarse en la preparación de dicloruro de dimetil-estaño en cantidades mayores, sin disolventes, como medio de reacción o bien diluidos y en presencia de disolventes; en el primer caso se dispone de una fusión o de un sistema líquido y en el empleo solamente como catalizador se introducen preferentemente de 0,005 a 0,05 moles por mol de estaño. Se prefiere actuar sin disolventes. El procedimiento no resulta así más caro, porque los catalizadores tienen una duración extraordinariamente larga.

Quando se emplean disolventes, han demostrado ser favorables las sulfonas cíclicas (como los metil- y cloro-sulfolanos) y los ésteres carboxílicos cíclicos o sus tiorhomólogos, como el carbonato de butileno-1,3 y el mono-, di- o tri-tiocarbonato de etileno, porque prácticamente apenas si reducen los rendimientos y la rapidez de reacción, a diferencia de los otros disolventes. Se prefieren la tetrametilensulfona o el carbonato de propileno.

La gama de temperatura y de presión para la reacción se halla entre 100 y 300° y entre 0 y 150 atmósferas absolutas. Se prefiere actuar entre 150 y 180°, y por razones de equipo, con presión de 0 a 10 atmósferas absolutas, en particular a la presión normal. Si se actúa con fusiones de estaño, el punto de fusión del estaño debe ser superado en unos 10 a 20°. El intervalo entre 200° y la temperatura de fusión ha demostrado ser menos favorable, pues por un lento proceso de sinterización del



estaño la superficie activa de éste se reduce continuamente, lo que conduce a un decremento de la rapidez de reacción.

5. Una eventual conglomeración de las partículas del estaño durante la reacción puede evitarse por adición de un poco de fósforo rojo o de azufre elemental.

10. Los compuestos de dimetil-estaño pueden aislarse de la mezcla reaccional mediante saponificación. De este modo, al tratar con álcali acuoso el óxido de dimetil-estaño se precipita en forma insoluble, mientras que el componente catalítico, estaño (IV) entra en disolución en forma de estannato. Eventualmente, el óxido de dimetil-estaño puede volverse a transformar en el cloruro por la vía ordinaria.

15. Sin embargo, se prefiere de ordinario una separación por destilación o sublimación. En una modalidad de realización especialmente preferida, el residuo de la destilación se emplea entonces, sin elaboración ni reciclización de productos de la reacción o adición de nuevos componentes catalíticos, para reacciones ulteriores.

20. Esto da la posibilidad de añadir constantemente, en procedimiento continuo, estaño y cloruro de metilo, derivar al mismo tiempo una parte de la solución reaccional, destilar de esta parte el producto de la reacción y devolver el residuo al proceso.

25.

Ejemplo 1

Síntesis de los compuestos $[R_3P(R'Cl)_a]SnCl_4$.

La reacción de los compuestos de fosfeno con $SnCl_4$ según las ecuaciones 1 a 3 se efectúa a unos 20 a



150° C, en presencia o ausencia de disolventes. Disolventes preferidos son los hidrocarburos; como el n-heptano o el ciclohexano, los hidrocarburos halogenados, como el cloruro de metileno o el cloroformo, los éteres, como el éter dietético, el cebutílico o el tetrahidrofurano, y los alcoholes, como el etanol o el isopropanol. Para la reacción los disolventes deben ser anhidros. La purificación se efectúa convenientemente, cuando es necesaria, por filtración y/o recristalización a partir de disolventes orgánicos, de preferencia alcoholes inferiores, como el metanol, el etanol, el propanol y el isopropanol, y secado en alto vacío.

Las sustancias, incoloras, son según la estructura cuerpos sólidos cristalinos o líquidos oleosos y viscosos con propiedades más o menos higroscópicas y térmicamente son muy estables. A 200° C y 0,1 Torr no desprenden cloruro de estaño tetravalente. En solución los complejos son monómeros, pero el peso molecular hallado depende mucho de la concentración cuando se inicia la disociación.

La Tabla I contiene los datos de compuestos típicos de este invento.

	Compuesto de partida	Fosfona	Disolvente	Compuesto complejo
1	$(C_4H_9)_3P + C_4H_9J$	$(C_4H_9)_4$ con cambio de aniones en forma de cloruro se transforma en $(C_4H_9)_4$	etanol o cloruro de metileno	$[(C_4H_9)_4P]SnCl_4$



	Compuesto de partida	Fosfona	Disolvente	Compuesto complejo
2	$(C_4H_9)_3P + CH_3Cl$	$(C_4H_9)_3CH_3PCl$	sin disolvente o en cloroformo	$[(C_4H_9)_3CH_3PCl]SnCl_4$
3	$(i-C_3H_7)_3P + CH_3Cl$	$(i-C_3H_7)_3CH_3PCl$	cloroformo	$[(i-C_3H_7)_3CH_3PCl]SnCl_4$
4	$(C_8H_{17})_3P + C_2H_5Cl$ (en autoclave)	$(C_8H_{17})_3C_2H_5PCl$	etanol/cloroformo 1:1	$[(C_8H_{17})_3C_2H_5PCl]SnCl_4$
5	$(C_4H_9)_3P$	-	sin disolvente o en éter de petróleo	$[(C_4H_9)_3P]SnCl_4$
6	$(C_8H_{17})_3P$	-	sin	$[(C_8H_{17})_3P]SnCl_4$
7	$(C_8H_{17})_3P + CH_3Cl$	$(C_8H_{17})_3CH_3PCl$	etanol/cloruro de metileno 1:1	$[(C_8H_{17})_3CH_3PCl]SnCl_4$
8	$(C_4H_9)_3P + C_{12}H_{25}Cl$	$(C_4H_9)_3C_{12}H_{25}PCl$	cloroformo/tetrahydrofurano 1:1	$[(C_4H_9)_3C_{12}H_{25}PCl]SnCl_4$
9	$(C_4H_9)_3P$	$(Bu_3P/SnCl_4)$ relación 1:2	Cloroformo	$[(C_4H_9)_3PCl]SnCl_4$
10	$(C_8H_{17})_3P$	$(Oc_3P/SnCl_4)$ Relación 1:2	Cloroformo	$[(C_8H_{17})_3PCl_2]SnCl_4$
11	$(C_4H_9)_3P + C_8H_{17}Cl$	$(C_4H_9)_3C_8H_{17}PCl$	Propanol/éter dibutilico 1:1	$[(C_4H_9)_3C_8H_{17}PCl]SnCl_4$

30 SET



	Compuesto de partida	Fosfona	Disolvente	Compuesto complejo
12	$(C_4H_9)_3P + C_{18}H_{37}Cl$	$(C_4H_9)_3C_{18}H_{37}PCL$	sin	$[(C_4H_9)_3C_{18}H_{37}PCL]_n SnCl_4$

Tabla I

	Propiedades	Datos analíticos									
		C		H		P		Sn		Cl	
		hall.	teór.	hall.	teór.	hall.	teór.	hall.	teór.	hall.	teór.
1	aceite aducto con 1 Et OH cristalino, higroscópico P.f. (a partir de etanol absoluto) 84-85°C ν -PC = 706,661 y 645 cm ⁻¹	33,6	34,6	6,6	6,5	6,2	5,6	21,7	21,4	-	31,9
		-	35,9	-	7,0	5,3	5,2	20,1	19,7	29,2	29,5
2	aceite aducto con 2 Et OH cristalino, higroscópico P.f. (a partir de etanol absoluto) 73 - 75°C	30,3	30,4	5,9	5,9	6,2	6,0	22,8	23,1	-	34,5
		32,8	33,7	6,6	7,0	5,3	5,1	20,3	19,6	30,0	29,3
3	aceite aducto con 2 Et OH cristalino, higroscópico P.f. (a partir de etanol absoluto) 238 - 240°C ν -PC = 701,664 y 647 cm ⁻¹	25,3	25,5	5,3	5,1	-	6,6	25,5	25,2	-	37,6
		30,1	29,9	6,3	6,4	-	5,5	21,4	21,1	-	31,5
4	aceite n _D ²⁰ 1,5018	-	44,9	-	8,1	4,8	4,5	16,8	17,1	-	25,5
5	cristalino, muy higroscópico P.f. 69-72°C	-	31,1	-	5,9	6,9	6,7	25,2	25,6	30,3	30,6



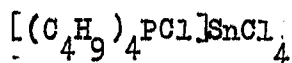
Tabla I (Continuación)

	Propiedades	Datos analíticos									
		C		H		P		S _n		Cl	
		hall.	teór.	hall.	teór.	hall.	teór.	hall.	teór.	hall.	teór.
6	aceite viscoso muy higroscópico	-	45,7	-	8,1	5,1	4,9	18,3	18,8	-	22,5
7	aceite n _D ²⁰ 1,5047	-	44,1	-	8,0	4,3	4,5	16,9	17,4	26,3	26,0
8	aceite [P.f. (a partir de etanol absoluto) -15 a -122 C ¿aducto? (cristalino)]	42,7	43,2	7,8	7,9	4,9	4,6	-	17,8	-	26,0
9	cristalino P.f (a partir de isopropanol) 120 - 121°C ↳ -PC = 702, 661 y 657 cm ⁻¹ ↳ -PCl = 504 cm ⁻¹	-	27,0	-	5,1	5,3	5,8	21,7	22,2	39,3	39,9
10	aceite viscoso ↳ -FC = 699, 661, y 645 cm ⁻¹ ↳ -PCl = 506 cm ⁻¹	41,4	41,1	7,5	7,3	5,2	4,4	-	16,9	-	30,3
11	geloso [P.f. (a partir de etanol absoluto) -1 a 220 ¿aducto? (cristalino)]	-	39,3	-	7,3	-	5,1	19,1	19,4	-	29,0
12	geloso	-	45,8	-	8,2	4,1	3,9	15,7	15,1	-	27,0



Ejemplo 2

En 40 partes de una fusión del complejo



5. se hace actuar cloruro de metilo sobre 85 partes de estaño en polvo a 170° C, agitando, con refrigeración por reflujo y a la presión normal. Cada 6 a 8 horas, por término medio, se descarga del sistema reaccional por destilación en vacío de chorro de agua, el dicloruro de dimetil-estaño formado, mientras se añade de cuando en cuando estaño fresco.

10.

Al cabo de 7 1/2 horas de reacción el rendimiento en dicloruro de dimetil-estaño alcanza el 94 %, referido al estaño introducido.

15. La evolución del rendimiento puede verse en la tabla que sigue.

Fracción	Tiempo de reacción h	Rendimiento	
		Partes	Partes/h
I	130,0	2896,2	22,4
II	otras 49,3	1204,5	24,4
III	" 37,0	678,9	18,3
IV	" 37,7	641,7	17,0

20.

El sistema catalítico empleado es muy estable térmicamente y el rendimiento medio alcanza todavía 21,4 partes por hora después de un tiempo total de reacción de 254 horas.

25.

Se analizaron muestras de la fracción I, complejométricamente para determinar el tricloruro de mono-



metil-estaño y por cromatografía de gases para determinar el monocloruro de trimetil-estaño.

Tiempo de reacción	% de estaño	% de cloro	% de estaño en forma de CH_3SnCl_3	$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ %
5. 7,5	-	-	0,1	} < 0,6
otras 7,0	-	-	0,2	
" 7,5	-	31,9	0,3	
" 7,5	-	-	0,5	
" 7,3	54,2	32,5	0,2	
" 7,8	53,8	31,8	0,2	
" 7,0	-	32,4	0,2	
" 7,3	54,1	32,5	0,2	
" 6,8	-	32,4	0,2	
" 7,3	-	32,0	0,2	
10. 7,0	54,0	-	-	
" 7,0	-	31,7	-	
" 7,3	-	-	0,4	
" 5,8	-	31,8	0,5	
" 7,8	53,6	31,5	0,3	
" 7,8	-	-	0,2	
" 7,3	-	-	0,3	
" 7,0	-	-	0,3	
15.				

Con muestras de las fracciones II a IV se determinó el contenido de estaño total, de cloro y de tricloruro de monometil-estaño.

Tiempo de reacción	Estaño	Cloro	% de estaño en forma de CH_3SnCl_3
h	%	%	
20. 157,8 - 165,0	-	32,1	< 0,1
192,8 - 200,0	-	32,1	< 0,1
208,0 - 215,8	-	32,2	< 0,1
25. 223,5 - 231,0	54,8	-	< 0,1
238,5 - 246,0	-	31,4	-

El contenido teórico de estaño y de cloro es de:

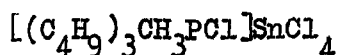


Dicloruro de dimetil-estaño 54,03 y 32,28 %
 Tricloruro de monometil-estaño 49,44 y 44,30 %
 Monocloruro de trimetil-estaño 59,57 y 17,79 %

5. Estos resultados demuestran que el producto de la reacción presenta a lo menos el 99 % de pureza en dicloruro de dimetil-estaño. El monocloruro de trimetil-estaño y el tricloruro de monometil-estaño prácticamente no existen, si se tiene en cuenta que los valores expuestos antes se hallan en el límite de lo demostrable.

10. Ejemplo 3

En 49,0 partes de una fusión del complejo



15. se hacen reaccionar a 180° C, agitando y con refrigeración por reflujo, 98 partes de polvo de estaño con cloruro de metilo gaseoso.

Cada 4 a 7 horas se excluye por destilación en vacío el dicloruro de dimetil-estaño formado. La ulterior adición de estaño fresco se efectúa consecutivamente.

20. Al cabo de 5 horas ha reaccionado el 98 % del estaño añadido. La tabla que sigue muestra el curso de la reacción.

Fracción	Tiempo de reacción h	Rendimiento	
		Partes	Partes h
I	33,0	1172,0	35,5
II	otras 80,8	2843,0	35,2
..			

25. Durante 114 horas el rendimiento medio es de 35,3 partes por hora. La proporción de SnCl₂ en el residuo de la destilación es de 0,3 mg por g de (CH₃)₂SnCl₂ y por



hora.

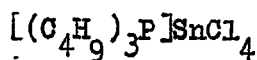
El balance de la materia da:

Tiempo de reacción h	Rendimiento Partes	$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ %	CH_3SnCl_3 %	$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ %	% de cloro teór	Hall
13	463	97,3	1,4	0,8	32,1	31,5
otras 101	3552	96,2	3,0	0,8	32,5	31,0

5.

Ejemplo 4

58 partes del complejo



presentan aún después de paso durante 3 horas de una corriente de cloruro de metilo a 170°C y tratamiento consecutivo en alto vacío la composición indicada en la Tabla I, nº 5.

10.

Estos datos analíticos evidencian que el complejo es estable y que aún en condiciones drásticas no se produce ninguna cuaternización del átomo donador de fosforo. (Los valores teóricos de $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_2\text{PCl}]\text{SnCl}_4$ están expuestos en la Tabla I, nº 2).

15.

En la fusión del catalizador se hacen reaccionar a 180°C y con presión normal 100 partes de doladuras de estaño con cloruro de metilo. Cada 6 a 8 horas se descarga de la fusión, por vacío, el dicloruro de dimetil-estaño originado. De cuando en cuando se agregan doladuras de estaño frescas.

20.

Al cabo de 15 horas de reacción, del total de 185 partes agregadas han reaccionado 178 partes, lo que corresponde a un rendimiento de 97 % de dicloruro de dime-

25.



til-estaño.

La tabla que sigue muestra el curso del rendimiento.

Fracción	Tiempo de reacción h	Rendimiento	
		Partes	Partes/h
I	51,0	1096,4	21,5
II	otras 23,0	492,6	21,4
III	36,3	781,2	21,5
IV	50,0	1065	21,3

10. La velocidad de reacción es prácticamente constante. Después de un tiempo total de reacción de 160 horas, el catalizador no manifiesta todavía ninguna formación de precipitado.

De estas fracciones se retiraron muestras, que se analizaron.

Fracción	Tiempo de reacción h	Estaño %	Cloro %	% de estaño en forma de CH_3SnCl_3
I	6,0 - 13,5	-	32,5	-
	28,5 - 36,3	-	32,6	0,3
	36,3 - 43,5	-	32,2	-
	43,5 - 51,0	-	31,6	0,5
II	51,0 - 58,5	-	32,4	0,2
	58,5 - 66,3	-	32,6	0,4
	66,3 - 74,0	55,0	32,2	-



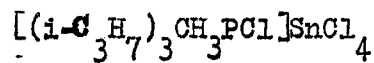
(Continuación)

Fracción	Tiempo de reacción h	Estaño %	Cloro %	% de estaño en forma de CH ₃ SnCl ₃
5. III	74,0 - 81,3	54,8	31,9	-
	81,3 - 88,8	-	-	0,2
	96,0 - 103,3	-	-	0,2
10. IV	110,3 - 117,0	54,9	-	0,2
	117,0 - 123,5	-	32,4	-
	123,5 - 130,5	-	31,2	0,4
	130,5 - 138,5	54,6	31,1	0,1
	138,5 - 145,3	-	32,0	0,2
	145,3 - 152,5	-	32,0	-
	152,5 - 160,3	-	32,5	-

15. Estos análisis demuestran que el dicloruro de dimetil-estaño separado por destilación tiene una pureza de 99 % a lo menos.

Ejemplo 5

Se carga una autoclave agitadora con 10 partes del complejo



20. 90 partes de tetrametilensulfona, 50 partes de cloruro de metilo y 50 partes de doladuras de estaño. Después de 6 horas de reacción a 180° C y con presión de unas 135 atmósferas absolutas, se ha transformado el 88 % del estaño. Con la elaboración final por destilación se obtienen 79

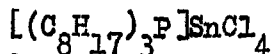
25. partes de dicloruro de dimetil-estaño puro (85 % de la tec-



ría), lo que corresponde a 13,2 partes por hora.

Ejemplo 6

En presencia de 56,5 partes del complejo



5. se hacen reaccionar a 170° C y con refrigeración por reflujo 70 partes de polvo de estaño con cloruro de metilo gaseoso. La destilación y la readición se efectúan tal como se ha descrito antes.

10. Al cabo de 7 1/2 horas de reacción se ha transformado el 64 % del estaño añadido.

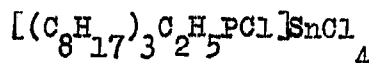
La evolución del rendimiento puede verse en la tabla que sigue.

Fracción	Tiempo de reacción h	Rendimiento	
		partes	Partes/h
I	39,3	635,7	16,2
II	otras 28,3	494,7	17,5
III	22,5	364,5	16,2

15. El rendimiento asciende por término medio a 16,6 partes por hora.

Ejemplo 7

En presencia de 14 partes del complejo



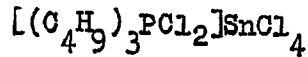
25. se hacen reaccionar a la presión normal en 86 partes de carbonato de propileno 50 partes de doladuras de estaño con cloruro de metilo. Al cabo de 8 horas a 170°C, se ha transformado el 92 % del estaño. Por destilación se obtiene dicloruro de dimetil-estaño puro con rendimiento de



88 %, lo que corresponde a 10,2 partes por hora.

Ejemplo 8

5. En agitación y con refrigeración por reflujo se hacen reaccionar a 120° C durante 2 horas 19,3 partes de tributilfosfina con 49,5 partes de cloruro de estaño tetravalente, para formar el complejo



Véase páginas 2, ecuación 3.

10. Por la fusión, no elaborada, se hace pasar a 170° C durante 3 horas una fuerte corriente de cloruro de metilo. A continuación se destilan a 160° C, en vacío de chorro de agua, 21 g de tricloruro de monometil-estaño con una pureza de 97 %.

15. Después de añadir 100 partes de estaño en polvo, se trata con cloruro de metilo gaseoso. La destilación y la reedición se efectúan como en los otros ensayos.

Al cabo de 7,7 horas de reacción, ha reaccionado el 88 % del estaño introducido.

20. La tabla que sigue muestra la evolución del rendimiento.

Fracción	Tiempo de reacción h	Rendimiento	
		partes	partes/h
I	27,8	587,1	21,1
II	otras 51,1	1167,3	22,7

25. Después de 80 horas de reacción, la fusión no muestra ningún fenómeno de enturbiamiento. El rendimiento medio asciende a 22,1 partes por hora.

El balance de la materia da:



30 SET

Tiempo de reacción h	Rendimiento Partes	Composición			Contenido de cloro %	
		$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$	CH_3SnCl_3	$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$	teór	hall.
6,8	145	82,3	14,9	0,2	33,2	32,2
otras 72,5	1609	96,7	1,7	0,2	31,8	31,1

5.

La proporción de $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ es extraordinariamente pequeña: 0,2 %.

Ejemplos 9 a 26

La tabla que sigue muestra una sinopsis de otros ejemplos de empleo. Las condiciones de reacción corresponden a las que se han expuesto antes. Se parte de polvo de Sn (P), de doladuras de Sn (Sp) o de gránulos de Sn (Gr). Los compuestos señalados con + no se aíslan después de su preparación, sino que se utilizan sin purificar.

15.

Ejemplo	Estaño en forma	Compuesto	Rendimiento medio (referido a 100 partes de inclusión de estaño) Partes/h
9	P	$[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]\text{SnCl}_4^+$	22,5
10	P	$[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}]\text{SnCl}_4^+$	19,5
11	P	$[(1-\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{P}]\text{SnCl}_4^+$	después de 10 horas 92 % de conversión
12	P	$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}]\text{SnCl}_4^+$	23,8
13	P	$[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]\text{SnCl}_4$	25,4

20.



(Continuación)

Ejemplo	Estaño en forma	Compuesto	Rendimiento medio (referido a 100 partes de inclusión de estaño) Partes/h
14	P	$[(C_4H_9)_3C_{12}H_{25}PCL]SnCl_4^+$	24,5
15	P	$[(C_8H_{17})_4PCL]SnCl_4$	22,3
16	P	$[(C_8H_{17})_3PCL_2]SnCl$	23,8
17	P	$[(C_8H_{17})_3CH_3PCL]SnCl_4$	28,9
18	P	$[(C_8H_{17})_3CH_3PCL]SnCl^+$	después de 8 horas 96 % de conversión
19	Sp	$[(C_4H_9)_3CH_3PCL]SnCl_4^+$	33,3
20	Sp	$[(C_4H_9)_3C_8H_{17}PCL]SnCl_4^+$	28,4
21	Sp	$[(C_4H_9)_3C_{12}H_{25}PCL]SnCl_4$	26,2
22	Sp	$[(C_8H_{17})_3C_{12}H_{25}PCL]SnCl_4$	18,9
23	Gr	$[(CH_3)_4PCL]SnCl_4$	7,9
24	Gr	$[(CH_3)_2(C_4H_9)_2PCL]SnCl_4$	9,2
25	Gr	$[(C_4H_9)_3C_8H_{17}PCL]SnCl_4$	7,2
26	P	$[(C_4H_9)_3C_{18}H_{37}PCL]SnCl_4$	después de 6 horas, 90 % de conversión



Ejemplos 27 a 47

Ensayos de comparación

La tabla que sigue da una sinopsis de la actividad catalítica de compuestos que se han descrito antes y de compuestos afines a los del invento. El curso de la reacción es como en los ejemplos que han precedido.

Ejemplo nº	Estaño en forma de	Catalizador	Disolvente	Duración del ensayo horas	Rendimiento medio (referido a 100 partes de inclusión de estaño) partes/h.	Observaciones
27	Gr	$(C_4H_9)_4Pb$ según DT-AS 18 17 549)		32	6,0	El producto de la reacción contiene 47 % de $(CH_3)_3SnCl$ y 21 % del yodo presente
28	Sp	$(C_4H_9)_4Pb$ (según DT-AS 18 17 549)	Tetrametilensulfona	56	12,2	La velocidad de reacción es de 19,2 partes por hora en las 15 primeras horas, en las últimas 13 horas, de 5,2 partes por hora solamente
29	Gr	$(C_4H_9)_4PbCl$		24	2,9	La velocidad de reacción desciende prácticamente a 0 al cabo de 24 horas
30	Gr	7:1 moles $(C_4H_9)_3Pb$ a $SnCl_4$		61	5,4	Un exceso de fosfina en el catalizador empeora extraordinariamente la actividad.



Ejem plo Nº	Estaño en for ma de	Catalizador	Disolven te	Duración del ensa yo horas	Rendimien to medio (referido a 100 par tes de in clusión de estaño) partes/h.	Observaciones
31	Gr	2:1 moles (C ₄ H ₉) ₃ P a SnCl ₄		243	6,7	El exceso de fos- fina empeora la actividad ya en la relación de 2:1
32	Sp	2:1 moles (C ₄ H ₉) ₄ PCl a SnCl ₄	tetrameti lensulfo- na	8	11,2	el exceso de clo- ruro de fosfonio empeora la acti- vidad ya en la re lación de 2:1.
33	Gr	(C ₄ H ₉) ₃ P. SnCl ₂		12	1,8	Los complejos con SnCl ₂ son apenas eficaces catalíti- camente
34	Gr	(C ₄ H ₉) ₄ PCl SnCl ₂		54	1,4	
35	Gr	(C ₄ H ₉) ₃ CH ₃ PCl.SnCl ₂		25	3,0	
36	Sp	(C ₄ H ₉) ₃ P. 1/2 SnCl ₄ 1/2 SnCl ₂		48	10,3	ya la sustitución parcial del SnCl ₄ por SnCl ₂ reduce la acción.
37	Gr	(C ₄ H ₉) ₃ P.		114	5,4	los complejos con compuestos organo- estánnicos son po- co eficaces cata- líticamente,



Ejemplo nº	Estaño en forma de	Catalizador	Disolvente	Duración del ensayo horas	Rendimiento medio (referido a 100 partes de inclusión de estaño) partes/h.	Observaciones
37	Gr	$(C_4H_9)_3P$ $C_4H_9SnCl_3$		114	5,4	Los complejos con compuestos organoestánicos son poco eficaces catalíticamente
38	Gr	$(C_4H_9)_3P$ $(CH_3)_2SnCl_2$		93	5,8	"
39	Gr	$(C_4H_9)_4PCl$ $(CH_3)_2SnCl_2$ (corresponde a FR-PS 1.446.994)		78	6,1	"
40	Gr	$(C_4H_9)_3CH_3PCl$ CH_3SnCl_3 (corresponde a FR-PS 1.446.994)		78	6,8	"
41	P	$(C_4H_9)_3CH_3PCl$ $(CH_3)_2SnCl_2$ (corresponde a FR-PS 1.446.994)		80	17,5	"
42	Sp	$(C_6H_5)_3P$ $SnCl_4$		110	11,6	Los complejos con arilfosfina son poco eficaces catalíticamente



Ejemplo nº	Estaño en forma de	Catalizador	Disolvente	Duración del ensayo horas	Rendimiento medio (referido a 100 partes de inclusión de estaño) partes/h.	Observaciones
43	Gr	$(C_4H_9)_4HCl$ $SnCl_4$		119	5,1	los complejos con cloruros de amonio son poco eficaces como catalizadores
44	Sp	2 : 1 moles $(C_4H_9)_3N$ a $SnCl_4$		109	9,4	los complejos con amina son poco eficaces. En las 8 primeras horas el producto de la reacción contenía 12,5% de $(CH_3)_3SnCl$.
45	Gr	$[(CH_3)_2N]_3PO$ $SnCl_4$		51	5,9	también este complejo es poco eficaz. El producto de la reacción es un $(CH_3)_3SnCl_2$ no muy puro.
46	$SnCl_2$	$(C_4H_9)_3CH_3PCL$ $SnCl_4$		30	20,0	el producto de la reacción es en estos casos CH_3SnCl_3 junto con un poco de $(CH_3)_3SnCl_2$ hasta el 4%. Los ensayos parecen demostrar que un contenido de $SnCl_2$ en el sistema reactivo no estorba. Véase en página 6 debajo de la descripción.
47	$SnCl_2$	$(C_4H_9)_3P$ $SnCl_4$	tetrametilensulfona	68	8,3	



Ejemplo 48

Acción herbicida en la aplicación de $[(C_4H_9)_3C_{12}H_{25}PCL]$
 $SnCl_4$ (compuesto 8) y $[(C_4H_9)_3C_8H_{17}PCL]SnCl_4$ (compuesto
11) como materias activas después de la brotación (post-
emergencia) de las plantas

5.

Se trataron las plantas de ensayo, en el estadio de 2 a 4 hojas, con suspensiones acuosas de las materias activas, obtenidas a partir de concentrados de emulsión al 25 %. La cantidad aplicada fue de 4 kg de materia activa por hectárea.

10.

Como plantas de ensayo se utilizaron las que se mencionan en la tabla que aparece más abajo. Las plantas se mantuvieron en el invernadero, en condiciones normales, durante 14 días después del tratamiento.

15.

La calificación se efectuó por el índice de 9 notas. Los valores están indicados en la tabla que sigue.

- 1 = plantas extintas
- 2 a 4 = grados intermedios de afectación (más del 50 %: daños irreversibles)
- 20. 5 a 8 = grados intermedios de afectación (menos del 50 % daños reversibles)
- 9 = plantas indemnes (controles).

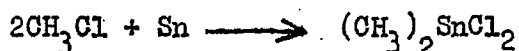
	Compuesto 8	Compuesto 11
Avena sativa	7	8
25. Setaria italica	4	4
Lolium perenne	8	8
Solanum lycopersianum	1	2
Sinapis alba	2	2
Stellaria media	3	2

	<u>Compuesto 8</u>	<u>Compuesto 11</u>
Gossypium hirsutum	5	5
Phaseolus vulgaris	4	4

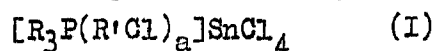
N O T A

5. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 14031/73 del 1-10-73.


10. 1. Procedimiento para la preparación de dicloruro de dimetil-estaño, por reacción de estaño metálico, o aleaciones estánicas, con cloruro de metilo, según la ecuación



15. a temperatura de 100 a 300° y con presión de 0 a 150 atmósferas absolutas, eventualmente en presencia de disolventes, caracterizado en que la reacción se efectúa en presencia de uno a lo menos de los complejos de alquifosfanos con cloruro de estaño tetravalente, de la fórmula I



en la que

20. R es un grupo alquílico de 1 a 18 átomos de C, lineal o ramificado;
- R' tiene el mismo significado que R o es un átomo de Cl;
- y
25. a tiene el valor de 0 ó 1.
- 

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que preferentemente, en la fórmula I, R es un grupo alquílico de 1 a 12 átomos de C, R' tiene el mismo significado o es un átomo de Cl y n tiene el valor de 0 o 1.


3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como catalizadores compuestos de la fórmula I en cantidades de 0,005 a 0,05 moles con referencia al estaño.

10. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como catalizador y, al mismo tiempo, como medio de reacción, compuestos de la fórmula I en cantidades mayores.

15. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de disolvente se seleccionan para la reacción sulfonas cíclicas, ésteres cíclicos de ácido carbónico o ésteres de ácido tiocarbónico cíclicos.

20. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por elegirse preferentemente en calidad de disolvente, la tetrametilensulfona o el carbonato de propileno.

25. 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por apartarse continuamente de la reacción, por sublimación o destilación, el dicloruro de dimetil-estaño formado.



8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la reacción a temperatura de 150 a 180°C.

5. 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la reacción con presión de 0 a 10 atmósferas absolutas.

10. 10. Procedimiento según la reivindicación 4 caracterizado porque en una variante de su realización, se sigue un proceso continuo en el que se separa una parte de la solución reaccional, se destila de esta parte el producto de la reacción y luego se recicla el residuo de la destilación con estaño y cloruro de metilo.

11. Procedimiento para la preparación de dicloruro de dimetil-estaño.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 34 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 30 de Septiembre de 1974

p.a.

JAIMÉ ISERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA