

43335 27 1974

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DE TRICICLOHE-
XIL-ESTAÑO", a favor de la firma italiana OXON ITALIA, S.
p.A. domiciliada en Piazza Duca d'Aosta 12; 20124 MILANO
(Italia).

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento -
para producir derivados de triciclohexil-estaño, en parti-
cular haluros de triciclohexil-estaño (C₆H₁₁)₃ Sn X.

5. Es conocida la producción de haluros de triciclohexil
-estaño mediante la reacción:



10. mediante la preparación del reactivo Grignard apropiado -

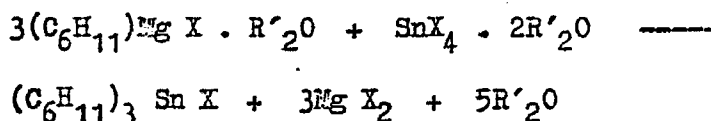


por técnicas conocidas y añadiendo a este reactivo una solución de haluro de estaño, Sn X_4 .

- Es también conocido que esta reacción permite obtener el producto deseado en muy bajas producciones, si se lleva a cabo añadiendo el tetrahaluro de estaño al reactivo de Grignard, por lo que es mejor, aunque todavía las producciones obtenidas no sean satisfactorias, invertir el orden de introducción de los reactantes en el recipiente de la reacción, de acuerdo con la Patente Italiana núm. -
5. 756.786. Se puede aún obtener una mejor producción procediendo de nuevo de acuerdo con la misma reacción, pero introduciendo los reactantes simultáneamente en el recipiente de la reacción de tal manera que siempre reaccionen en la proporción gramo-molecular de 3 : 1 prevista por la -
10. reacción misma, de acuerdo con la Patente italiana núm. - 29.350 4/72 de los mismos solicitantes. Sin embargo, incluso en este últimos ejemplo, las producciones no son - completamente satisfactorias y ha de utilizarse una técnica bastante sofisticada.
15. La razón de las bajas producciones de haluro de triciclohexil-estaño de la reacción anteriormente descrita se basa en la fácil formación de derivados de estaño tatra--sustituído y, en pequeña proporción, de estaño tri - y di -
20. - sustituido.
25. Esto se evita en la presente invención, la cual se refiere a un procedimiento que permite obtener haluros de - triciclohexil-estaño con altas producciones en forma de - productos que tienen un alto grado de pureza.
30. Este procedimiento está esencialmente caracterizado - porque un mol de un compuesto adicionado, obtenido medianan



5. te la reacción de un mol de tetrahuro de estaño con dos moles de un éter cíclico, aromático ó alifático, se hace reaccionar con tres moles de reactivo de Grignard obtenido de manera conocida en un éter cíclico, aromático ó alifático y disuelto en un hidrocarburo, de acuerdo con la siguiente reacción:



10.

El reactivo de Grignard para esta reacción puede ser preparado, mediante la técnica conocida, a partir de magnesio y alquil-, cicloalquil-, ó aril-cloruros ó bromuros, en presencia de un éter alifático tal como dietil éter ó butil éter, ó en presencia de agentes complejos particulares tales como tetrahydrofurano, tetrahidropirano, metiltetrahydrofurano, N - metilmorfolina, dimetilanilina ó trietilamina, en presencia o no de un hidrocarburo aromático ó alifático.

15.

20.

Por el contrario, el compuesto de adición de tetrahuro de estaño de fórmula $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{R}'_2\text{O}$ puede ser seleccionado entre una serie de productos sólidos que son rápidos en ausencia de humedad. Un cierto número de estos compuestos, que incluyen etil éter, han sido descritos por Pfeiffer y Holperin en A. anorg. Chem., 87, 335 (1.914), mientras que otros, tales como complejos de tetrahydrofurano y tetrahidropirano, que son también muy rápidos, han sido descritos por H.H. Sisles, H.E. Batey, B. Pfahler y R. Mahtair en J.A.C.S. 70, 3821 (1.948).

25.

30.

Todos estos productos son preparados partiendo de dos



5. equivalentes del éter seleccionado entre aquellos anteriormente mencionados, para echarlos gota a gota en una solución de tetrahaluro de estaño en un hidrocarburo aromático ó alifático. Al final de esta reacción, se forma un precipitado cristalino blanco ó un complejo soluble en el medio de la reacción (el cual es siempre un hidrocarburo).

10. En el primer caso, el precipitado está suspendido en un hidrocarburo adecuado y añadido de esta forma al reactivo de Grignard. En el segundo caso, el complejo soluble que tiene este reactivo es añadido directamente al mismo.

15. De esta manera, la reacción anteriormente aludida se lleva a cabo, obteniéndose como resultado la formación del compuesto de fórmula $(C_6H_{11})_3 Sn X$ con altas producciones y sin obtener impurezas de la naturaleza del $(C_6H_{11})_4 Sn$. Por el contrario, se encuentran presentes como impurezas, cantidades moderadas de productos de la naturaleza de $(C_6H_{11})_2 Sn X_2$.

20. La ausencia de productos tetrasustituídos, que son difíciles de separar de los productos trisustituídos puesto que tienen similares características químico-físicas, asume particular importancia en este caso debido a las considerables simplificaciones que se derivan de lo anterior en el campo de las aplicaciones industriales.

25. Es también importante apuntar que los mejores resultados prácticos son obtenidos cuando los complejos tetrahaluro de estaño, $SnX_4 \cdot 2R'_2O$, insolubles en el medio de la reacción, son empleados.

30. La invención será ilustrada de acuerdo con los siguientes ejemplos, a los cuales se las atribuirá un carácter evidentemente no limitativo.



Ejemplo 1

- En un recipiente de reacción de 2 litros equipado con un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo con un tubo de cloruro cálcico y un goteador, se colocan 400 ml de tolueno anhidro y 78 g. de tetracloruro de estaño. Se añaden 60 ml. de tetrahidrofurano anhidro gota a gota a la solución enfriada convenientemente, siendo mantenida la temperatura entre 0 °C y +5 °C. En este caso se obtiene un precipitado cristalino blanco, al cual se añaden 450 ml de una solución de cloruro de ciclohexil - magnesio complejo 1 molar con un mol de tetrahidrofureno en tolueno.

- La masa de la reacción debe ser bien agitada, mientras que el tiempo para llevar a cabo la adición debe ser de alrededor de 30 minutos, siendo mantenida la temperatura entre 40 °C y 45 °C mediante un enfriamiento adecuado.

- Después de haber sido completa la adición, la masa de reacción es calentada a 80 °C durante una hora, enfriada a temperatura ambiente y apagada vertiéndola en una solución de ácido clorhídrico al 5%. La fase orgánica es evaporada seca bajo un vacío de 20 mm de mercurio, a una temperatura de 70 °C. La masa cristalina resultante es disuelta en 320 ml. de alcohol terbutílico al 90%. Sobre reflujo del disolvente, se obtiene una solución clara, la cual después de enfriada, precipita un producto cristalino blanco. Después de filtrada y seca, se obtienen 109 g. de cloruro de triciclohexil estaño, punto de fusión 128 - 130 °C. La producción es de alrededor del 90%.

Ejemplo 2

- En un vaso de reacción de 2 litros equipado con un agitador, un termómetro un condensador de reflujo con un -

27 DIC



- tubo de cloruro de calcio, y un goteador, se colocan 400 ml. de tolueno anhidro y 78 g. de tetracloruro de estaño. Se añaden 65 ml. de etil éter anhidro gota a gota a la solución enfriada convenientemente, siendo mantenida la temperatura entre 0 °C y + 5°C. Se obtiene un precipitado cristalino blanco, al cual se añaden 450ml. de una solución de cloruro de ciclohexil - magnesio 1 molar en éter. Operando bajo las condiciones dadas en el ejemplo 1, se obtienen 112,5 g. de cloruro de triciclohexil estaño, punto de fusión 128 - 130 °C. En este caso la riqueza alcanza el 93%.
- 5.
- 10.

Ejemplo 3

- La operación es llevada a cabo según se describe en el ejemplo 2, con la diferencia de que 450 ml. de una solución de cloruro de ciclohexil - magnesio complejo 1 molar con 1 mol de tetrahidrofurano son añadidos al tetracloruro etil éter de estaño complejo. Se obtienen 103 g. de cloruro de triciclohexil-estaño, punto de fusión 127 -128 °C. La riqueza es como mínimo del 85%.
- 15,

20. Ejemplo 4

- La operación se lleva a cabo de acuerdo con el ejemplo 1, con la diferencia de que una solución de cloruro de ciclohexil -magnesio 1 molar en éter es añadida al tetrahaluro - tetrahidrofurano de estaño complejo. Se obtienen 103 g. de cloruro de triciclohexil-estaño, punto de fusión 128 - 130 °C. La riqueza es del 85%.
- 25.

Ejemplo 5

- La operación se lleva a cabo según se describió en el ejemplo 1, siendo preparado el tetrahaluro de estaño complejo con iso -propil éter. Se obtienen 100 g. de
- 30.



$(C_6H_{11})_3 Sn Cl$, punto de fusión 128- 130 °C. La riqueza -
puede ser estimada en alrededor del 82,5%.

Ejemplo 6

5. La operación se lleva a cabo de acuerdo con el ejem-
plo 1, siendo preparado el tetrahaluro de estaño complejo
en dioxan. Se obtienen 100 g. de $(C_6H_{11})_3 Sn Cl$, punto de
fusión 128 - 130 °C. La riqueza es de alrededor del 90%.

Ejemplo 7

10. La operación se lleva a cabo según se describió en el
ejemplo 1, siendo preparado el tetrahaluro de estaño com-
plejo con n - butil éter. Se obtienen 104,6 g. de $(C_6H_{11})_3$
 $Sn Cl$, punto de fusión 127 - 130 °C. La riqueza es del -
86,5%.

Ejemplo 8

15. La operación se lleva a cabo según se describió en el
ejemplo 1, siendo preparado el tetrahaluro de estaño com-
plejo en anisol. Se obtienen 101 g. de $(C_6H_{11})_3 Sn Cl$, -
punto de fusión 127 - 128 °C. La riqueza es del 83,5%.

20. Se comprenderá que podrán ser introducidos por aque-
llos entendidos en la materia, cualesquiera cambios en el
procedimiento de la invención, ilustrado en los ejemplos
anteriores, y que dichos cambios quedan completamente den-
tro del marco de la presente invención.

25.

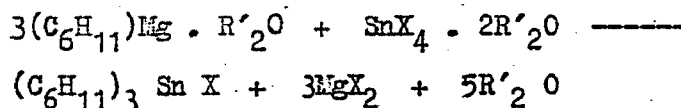
N O T A

30. Hecha la descripción del presente invento se hace cons-
tar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la soli-
citud italiana nº 32350 A/73, depositada el 28 de Diciem-



bre de 1.973 y que se declaran como nuevas y de propia in
vención las reivindicaciones siguientes:

5. 1.- Procedimiento para preparar haluro de triciclohe-
xil-estaño, caracterizado porque un mol de un compuesto -
de adición, obtenido mediante la reacción de un mol de te-
trahaluro de estaño con dos moles de un éter cíclico, aro
mático ó alifático, se hace reaccionar con tres moles de
reactivo de Grignard complejo de la manera conocida, en -
un éter cíclico, aromático ó alifático, y disuelto en un -
10. hidroccarburo, de acuerdo con la siguiente reacción:



15. donde X es un halógeno escogido entre bromo y cloro y --
R'₂O es un éter cíclico, aromático ó alifático apto para
formar un compuesto de adición rápida con el trahaluro
de estaño.

20. 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
en el que la citada reacción se lleva a cabo a una tempe-
ratura comprendida entre 20 °C y 100 °C.

3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, en el -
que la temperatura está comprendida entre 40 - 45 °C.

25. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, en el -
que el reactivo de Grignard (C₆H₁₁)Mg X · R'₂O es añadido
en la proporción de 3 : 1 a una suspensión ó solución de
SnX₄ · 2R'₂O en un hidroccarburo aromático ó alifático, du-
rante un tiempo comprendido entre 10 - 120 minutos.

30. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, en el -
que el hidroccarburo citado es tolueno y el tiempo requeri



1974

do es de 10 - 30 minutos.

5. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que R'_2O es escogido entre etil éter, iso - propil éter, n - butil éter, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, dioxan y anisol.

7.- Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que R'_2O es un éter que forma con el tetrahaluro de estaño un compuesto de adición insoluble en el hidrocarburo citado.

10. 8.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 7, en el que R'_2O es tetrahidrofurano y la masa resultante de la reacción, de acuerdo con las reivindicaciones 1, 3 y 4, es calentada consiguientemente a una temperatura entre 50 °C y 100 °C, durante un tiempo de 2 a 4 horas.

15. 9.- Procedimiento, según la reivindicación 8, en el que la masa es calentada a una temperatura entre 80 °C y 90 °C durante un tiempo de 2 horas.

10.- Procedimiento para preparar derivados de triciclohexil-estaño.

20. Según se describe y reivindica en la presente Memoria que consta de 9 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 27 de Diciembre de 1.974

- OXON ITALIA, S.p.A.

p.a. JAIME ISERN

Firmado: JOSE L. MORA