



27 FEB 1976
CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

ES

11
21

NUMERO
459585

A1

FECHA DE PRESENTACION

7-JUNIO-1977

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
23666/76	8-6-1976	INGLATERRA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F	
54 TITULO DE LA INVENCION		
" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COMPUESTO DE TRICICLOALQUIL-ESTANO "		
71 SOLICITANTE (S)		
ALBRIGHT AND WILSON LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
P.O. Box 3 Oldbury - Warley, West Midlands - Gran Bretaña		
72 INVENTOR (ES)		
John Desmond Collins y Donald Albert Wood, ambos de nacionalidad británica.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

CM.-

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

Se preparan cloruros de tricicloalquil-estaño, v.g. cloruros de triciclohexil-estaño, que pueden ser convertidos en el fungicida hidróxido de triciclohexilo, por reacción de un tricicloalquil-estaño orgánico, donde el radical orgánico no es cicloalquilo y donde el cicloalquilo es opcionalmente ciclohexilo sustituido, con un trihaluro de estaño orgánico.

10

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos de estaño, en especial de cloruros de tricicloalquil-estaño.

15

20

25

30

El hidróxido de triciclohexil-estaño es un fungicida que se prepara por hidrólisis alcalina del cloruro de triciclohexil-estaño. El cloruro de triciclohexil-estaño puede ser obtenido mediante un proceso invertido de Grignard por adición de cloruro de ciclohexil-magnesio al cloruro estánnico o mediante una reacción de desproporción de un triciclohexil-estaño orgánico con una cantidad esencialmente equimolecular de cloruro estánnico en solución, para formar cloruro de triciclohexil-estaño y un tricloruro de estaño orgánico. El subproducto tricloruro de estaño orgánico puede separarse del cloruro de triciclohexil-estaño después de destilar el disolvente o, cuando el primero es líquido, por filtración del último de una suspensión en el primero o por extracción del primero con solución acuosa de ácido clorhídrico, quedando el cloruro de triciclohexil-estaño como sólido insoluble. El triciclohexil-estaño orgánico se prepara por reacción de cloruro de ciclohexil-magnesio con el tricloruro de estaño orgánico.

1 Ahora hemos encontrado un procedimiento para la prepa-
ración de cloruro de tricicloalquil-estaño y a partir de
éste del hidróxido, donde los subproductos y el compuesto
de tricicloalquil-estaño en la fase de cloruro o hidróxido
5 pueden ser separados fácilmente.

Esta invención proporciona un procedimiento para la
preparación de un compuesto de tricicloalquil-estaño, que
consiste en hacer reaccionar un tricicloalquil-estaño orgá-
nico de fórmula $R\text{SnR}''_3$, donde R'' es un grupo cicloalquilo,
10 que es ciclohexilo o ciclohexilo sustituido con un sustituyente
inerte como mínimo y R es un grupo alquilo, alqueni-
lo, aralquilo o arilo, con un tricloruro de estaño orgáni-
co de fórmula $R'\text{SnCl}_3$, donde R' es un grupo orgánico, v.g.
como el definido para R o es un grupo cicloalquilo como el
15 definido anteriormente, para formar una mezcla que contiene
un cloruro de tricicloalquil-estaño y un dicloruro de esta-
ño diorgánico.

El grupo orgánico R en el tricicloalquil-estaño orgá-
nico es un grupo alquilo, v.g. de 1 a 18 átomos de carbono,
20 preferiblemente de 1 a 8 carbonos, por ejemplo 3-8 carbonos
como metilo, etilo, butilo, octilo o dodecilo; un grupo
alquenilo, v.g. de 2 a 8 átomos de carbono como vinilo, ali-
lo o metalilo; un grupo aralquilo, v.g. de 7 a 19 átomos de
carbono como bencilo o β -feniletilo; o un grupo arilo, v.g.
25 un grupo hidrocarbilo aromático, por ejemplo de 6 a 18 áto-
mos de carbono, preferiblemente de 6 a 8 átomos de carbono,
como fenilo, tolilo o xililo, o un derivado halogenado como
un derivado clorado de uno de estos grupos hidrocarbilo aro-
máticos, v.g. clorofenilo. Preferiblemente R es un grupo
30 alquilo, v.g. de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo arilo,

1 en especial fenilo, butilo, metilo u octilo.

5 El grupo orgánico R' en el tricloruro de estaño orgánico puede ser cualquier grupo orgánico, v.g. cualquiera de los grupos mencionados anteriormente para R o un grupo cicloalquilo, v.g. un grupo como el definido para R". Preferiblemente R' es un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono. R y R' son ventajosamente iguales y especialmente un grupo n-butilo.

10 El grupo cicloalquilo R" es un grupo ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido con un sustituyente inerte como mínimo, v.g. de 1 a 3 sustituyentes pero preferiblemente solo un sustituyente, siendo los sustituyentes por ejemplo un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, v.g. un grupo metilo o etilo, como en los grupos 2- o 3-metilciclohexilo.

15 El tricloruro de estaño orgánico y el tricicloalquil-
estaño orgánico se calientan juntos en presencia o ausencia
de un diluyente líquido inerte que frecuentemente es un
disolvente de los reactivos. Estos se calientan habitualmente
20 a una temperatura de 100°C como mínimo, v.g. 100-200°C,
preferiblemente 110-180°C y especialmente 130-180°C, tal
como 130-150°C. Son ejemplos de disolventes adecuados los
hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos lí-
quidos, como tolueno y xileno, ciclohexano y parafinas lí-
25 quidas o hidrocarburos alifáticos clorados inertes como di-
cloroetano y tetracloroetano e hidrocarburos aromáticos clo-
rados líquidos inertes como clorobenceno. Son disolventes
especialmente adecuados aquéllos cuyo punto de ebullición
es tal que la reacción puede efectuarse en el disolvente
30 a reflujo, v.g. xileno. Es preferible no utilizar disolvente

1 y la temperatura es preferiblemente de 120-160°C.

5 El tiempo de reacción depende de la presencia o ausencia de disolvente y de la temperatura de reacción y está habitualmente comprendido entre 0,1 y 24 horas, pero como ejemplos podemos dar unos tiempos de 1 a 5 horas a 130-170°C, especialmente 130-150°C, en ausencia de disolvente y de 4 a 24 horas a 130-190°C, especialmente 160-190°C, en presencia de un disolvente.

10 El tricicloalquil-estaño orgánico y el tricloruro de estaño orgánico se hacen reaccionar habitualmente en una relación molar de 0,5:1 a 2:1, v.g. 0,8:1 a 1,2:1, por ejemplo alrededor de 1:1.

15 El compuesto de tricicloalquil-estaño orgánico utilizado como sustancia reaccionante para preparar el cloruro de tricicloalquil-estaño puede ser obtenido en la forma descrita en la patente británica nº 1.262.986, empleando la técnica general descrita en la patente estadounidense número 3.010.979. Se hace reaccionar un haluro de cicloalquil-magnesio, en una relación molar de 3:1, con un tricloruro de estaño orgánico, habitualmente en un disolvente etéreo como el tetrahidrofurano.

20 El tricloruro de estaño orgánico reactivo utilizado para preparar el cloruro de tricicloalquil-estaño puede obtenerse por procedimientos conocidos o descritos en la bibliografía química, por ejemplo por reacción de tetraorgano-estaños con cloruro estánnico en una relación molar de 1:3 o por reacción de cloruro estánnico con un reactivo de Grignard en una relación molar de 1:1. Los compuestos son purificados habitualmente, v.g. por destilación o cristalización, antes de su uso.

25

30

1 Alternativamente, el tricloruro de estaño orgánico de
fórmula $R'SnCl_3$, donde R' es el definido para R , puede
prepararse in situ por reacción de tricicloalquil-estaño
orgánico de fórmula $RSnR''_3$ con cloruro estánnico, habitual-
5 mente en proporciones sustancialmente equimoleculares, para
formar una mezcla de cloruro de tricicloalquil-estaño y tri-
cloruro de estaño orgánico. Aunque es posible separar el
cloruro de tricicloalquil-estaño en esta fase y después rea-
lizar el procedimiento de la invención con el tricloruro
10 de estaño orgánico restante, se prefiere utilizar la mez-
cla tal como está para reaccionar con el tricicloalquil-es-
taño orgánico en el procedimiento de esta invención. La
reacción posterior puede ser efectuada agregando triciclo-
alquil-estaño orgánico extra a la mezcla anterior pero pre-
15 feriblemente se mezcla una cantidad suficiente de triciclo-
alquil-estaño orgánico con el cloruro estánnico al principio
para compensar la que no ha reaccionado en la primera eta-
pa y para que reaccione en el procedimiento de esta inven-
ción en la segunda etapa. Así, en un procedimiento preferido
20 se mezclan el tricicloalquil-estaño orgánico y el cloruro
estánnico en una relación molar de 1,5:1 como mínimo, v.g.
1,5-2,5:1, por ejemplo 1,8-2,2:1 y preferiblemente alre-
dedor de 2:1 y se lleva a cabo la reacción para producir
finalmente una mezcla constituida por tricicloalquil-estaño
25 y dicloruro de estaño diorgánico. El tricicloalquil-estaño
orgánico y el cloruro estánnico, frecuentemente en un dilu-
yente líquido inerte como se ha descrito antes, pueden mez-
clarse habitualmente a menos de 100°C para formar una mez-
cla de reacción constituida por cloruro de tricicloalquil-
30 estaño, tricloruro de estaño orgánico y tricicloalquil-esta

1 ño orgánico sin reaccionar y después la temperatura se ele-
va por encima de 100°C, por ejemplo a 110-180°C, preferible-
mente a 130-150°C, como se ha descrito antes para el proce-
5 dimiento de la invención, para formar la mezcla de reacción
que contiene cloruro de tricicloalquil-estaño y cloruro de
estaño diorgánico; alternativamente, el tricicloalquil-esta-
ño orgánico y el cloruro estánnico pueden mezclarse y hacer-
se reaccionar directamente por encima de 100°C, v.g. a 130-
150°C y esto constituye otro aspecto de esta invención. Cuan-
10 do el tricicloalquil-estaño orgánico se hace reaccionar con
cloruro estánnico en una relación molar de 1,5:1 como mínimo,
el producto está constituido por una mezcla de cloruro de
tricicloalquil-estaño y dicloruro de estaño diorgánico en
una relación molar de 1,5:1 como mínimo, habitualmente 2:1,
15 donde esas proporciones favorecen la separación del cloruro
de tricicloalquil-estaño en relación con el producto de la
reacción de tricicloalquil-estaño orgánico y tricloruro de
estaño orgánico en donde los dos componentes principales
son producidos en cantidades aproximadamente equimolecu-
20 lares.

Ya se prepare la mezcla de los dos componentes princi-
pales, es decir cloruro de tricicloalquil-estaño y dicloruro
de estaño diorgánico, a partir de tricicloalquil-estaño orgá-
nico y tricloruro de estaño orgánico o de cloruro estánnico,
25 los dos componentes pueden separarse en esta fase por desti-
lación del dicloruro de estaño diorgánico si tiene un punto
de ebullición suficientemente bajo, v.g. el dicloruro de
dimetilestaño o el cloruro de dibutil-estaño permiten recupe-
rar limpiamente el dicloruro de estaño diorgánico. Alterna-
30 tivamente, los dos compuestos de la mezcla pueden separarse

1 debido a sus diferentes solubilidades, es decir, por cris-
talización preferencial del cloruro de tricicloalquil-esta-
ño de una solución de la mezcla por ejemplo en isopropanol,
que permite recuperar limpiamente el cloruro de triciclohe-
5 xil-estaño.

Sin embargo, no es necesario separar en esta fase
la mezcla de cloruro de tricicloalquil-estaño y dicloruro
de estaño diorgánico y puede ser hidrolizada calentándola
con una base acuosa para formar una mezcla de hidróxido de
10 tricicloalquil-estaño y óxido o hidróxido de estaño diorgá-
nico. La base acuosa puede ser una solución acuosa de un
hidróxido de metal alcalino o alcalino-térreo, preferible-
mente hidróxido sódico o potásico o una solución acuosa de
15 amoniaco, o una solución o suspensión acuosa de una amina
terciaria, v.g. una trialquilamina tal como de 1 a 6 átomos
de carbono en cada grupo alquilo, preferiblemente trietil-
amina. La cantidad de hidróxido es suficiente para hidrolí-
zar completamente a los cloruros de estaño para formar los
20 correspondientes óxidos o hidróxidos. La base acuosa se ca-
lienta con la mezcla de dicloruro de estaño diorgánico y
cloruro de tricicloalquil-estaño en un diluyente orgánico
líquido inerte, habitualmente no miscible con agua. El di-
solvente que es estable frente a la base bajo las condicio-
25 nes de reacción puede ser uno de los diluyentes inertes que
pueden utilizarse en la preparación de la mezcla, aunque
se prefieren los disolventes con punto de ebullición más
bajo tal como el ciclohexano. Cuando se emplea un diluyente
en la producción de la mezcla de cloruro de estaño orgáni-
30 co, la solución de la mezcla de reacción tal como se obtie-

1 ne puede ser mezclada con la base, evitando cualquier eta-
pa de aislamiento. Alternativamente, el diluyente puede ser
diferente en las dos fases, siendo separado el primer dilu-
yente por evaporación una vez terminada la reacción. Si la
5 mezcla se prepara en ausencia de disolvente, se agrega enton-
ces uno de los disolventes antes mencionados. En cualquier
caso, el diluyente no miscible con agua utilizado en la hi-
drólisis es preferiblemente un disolvente donde el óxido de
estaño diorgánico es insoluble, v.g. para el óxido de dibu-
10 til-estaño se utiliza ciclohexano o un hidrocarburo aromáti-
co de 6 a 9 átomos de carbono, como tolueno o xileno, mien-
tras que para el óxido de difenilestaño es aplicable un di-
solvente parafínico. La hidrólisis se lleva a cabo calentando
la mezcla, el diluyente y la base acuosa, preferiblemente
15 a 50-140°C o a la temperatura de ebullición del líquido to-
tal, según la que sea más baja. Con frecuencia son adecua-
dos unos tiempos de hidrólisis de 1 a 4 horas.

Una vez terminada la hidrólisis, la mezcla de la reac-
ción de hidrólisis habitualmente comprende una fase acuosa
20 y una fase orgánica además de un precipitado del óxido de
estaño diorgánico. El precipitado puede ser separado antes
o después de la separación de las fases. La fase orgánica
que contiene el hidróxido de tricicloalquil-estaño y está
prácticamente exenta del óxido de estaño diorgánico puede
25 ser concentrada a sequedad y después recristalizada o puri-
ficada de otra menra, v.g. lavando con acetona, según sea
necesario o conveniente. Alternativamente, la fase orgánica
puede ser concentrada suficientemente para producir la de-
posición de cristales del hidróxido de tricicloalquil-estaño,
30 que después se separan.

1 En una forma preferida, esta invención proporciona
un procedimiento para la preparación de un hidróxido de tri-
cicloalquil-estaño que consiste, en una primera etapa, en
hacer reaccionar un tricicloalquil-estaño orgánico de fór-
5 mula $RSnR''_3$ con un tricloruro de estaño orgánico de fórmula
 $R'SnCl_3$, donde R, R' y R'' son los definidos anteriormente,
para producir una mezcla de un cloruro de tricicloalquil-
estaño y un dicloruro de estaño diorgánico; en una segunda
etapa, tratar esta mezcla en solución en un diluyente orgá-
10 nico líquido inerte, no miscible con agua, con una base
acuosa para formar una fase orgánica que contiene hidróxi-
do de tricicloalquil-estaño, una fase acuosa y un precipi-
tado del óxido o hidróxido de estaño diorgánico; en una
tercera etapa, separar el hidróxido de tricicloalquil-estaño
15 de la fase orgánica; antes o después de la separación de
las fases orgánica y acuosa, se separan el precipitado y
la fase acuosa. Este procedimiento es ventajoso porque per-
mite una separación limpia entre el hidróxido de triciclo-
alquil-estaño y el óxido de estaño diorgánico, que se obtie-
20 ne en una forma sencilla de utilizar como intermediario.

 Para obtener rendimientos máximos en la recuperación
del cloruro de tricicloalquil-estaño y del dicloruro de
dialquil-estaño, con frecuencia es conveniente efectuar la
separación de la mayor parte de un componente en la fase
25 de cloruro, v.g. cloruro de triciclohexil-estaño por cris-
talización o dicloruro de dibutil-estaño por destilación
y después convertir el residuo que contiene la mayor parte
del componente no aislado en el correspondiente hidróxido
u óxido, por hidrólisis, como se ha descrito. De esta for-
30 ma, las aguas madres de la cristalización del cloruro de

1 triciclohexil-estaño, que contienen la mayor parte del di-
cloruro de estaño diorgánico, v.g. dicloruro de dibutil-estaño pero también algo de cloruro de triciclohexil-estaño, pueden ser hidrolizadas en presencia del disolvente en el
5 que es insoluble el óxido de estaño diorgánico para formar la mezcla en tres fases de capa disolvente que contiene el hidróxido de triciclohexil-estaño, capa acuosa y precipitado de óxido de estaño diorgánico, que pueden ser separados como se ha descrito antes.

10 Así, en una forma preferida de la invención, la mezcla de reacción de cloruro de tricicloalquil-estaño y dicloruro de estaño diorgánico se trata para separar uno de los dos componentes sustancialmente del otro y dejar un
15 residuo, que después se trata en solución en un disolvente líquido inerte, no miscible con agua, con una base acuosa para formar una fase orgánica que contiene hidróxido de tricicloalquil-estaño, una fase acuosa y un precipitado de óxido o hidróxido de estaño diorgánico y separar el precipitado y recuperar el hidróxido de tricicloalquil-estaño.

20 En la realización más preferida de esta invención, se obtienen mezclas de cloruro de triciclohexil-estaño y dicloruro de dialquil-estaño, donde los grupos alquilo son iguales y contienen de 1 a 8 átomos de carbono, v.g. butilo,
25 por calefacción a 110-180°C de alquil-triciclohexil-estaño y tricloruro de alquil-estaño en una relación molar de 0,8:1 a 1,2:1, v.g. 1:1, efectuándose especialmente la reacción en ausencia de un diluyente líquido o por calefacción a 110-180°C de dicho alquil-triciclohexil-estaño y cloruro
30 estánnico en una relación molar de 1,5:1 como mínimo, v.g. 1,8-2,2:1 y especialmente alrededor de 2:1 (o el producto

1 de reacción de los mismos reactivos a menos de 100°C).

La reacción para formar el cloruro de tricicloalquil-
estaño frecuentemente produce también dicloruro de diciclo-
alquil-estaño como subproducto, pero las cantidades de este
5 último son frecuentemente muy pequeñas.

El cloruro de triciclohexil-estaño aislado puede ser
utilizado tal como está o convertido independientemente en
el hidróxido. El hidróxido de tricicloalquil-estaño aislado
puede ser utilizado como fungicida. El dicloruro de estaño
10 diorgánico o el óxido o hidróxido de estaño diorgánico sepa-
rados son intermediarios en la fabricación de estabilizantes
para polímeros halogenados o para otros biocidas.

La invención es ilustrada en los siguientes ejemplos
donde el butil-triciclohexil-estaño se ha preparado a partir
15 del tricloruro de butil-estaño y cloruro de ciclohexilmagne-
sio como se describe en el Ejemplo 5(a).

EJEMPLO 1

Se calienta a reflujo durante 22,5 horas una solución
de cantidades equimoleculares de butil-triciclohexil-estaño
20 y tricloruro de butil-estaño en xileno comercial. El análi-
sis de la mezcla de reacción obtenida demuestra que la reac-
ción ha transcurrido aproximadamente hasta un 89 % de su
final para formar predominantemente cloruro de triciclohexil-
estaño y dicloruro de dibutil-estaño.

25

EJEMPLO 2

Se calienta a reflujo durante 7 horas una solución de
42 g de butil-triciclohexil-estaño y 28 g de tricloruro de
butil-estaño en 200 ml de un disolvente vendido bajo el nom-
bre comercial de Shellsol A, p.e. 172°C, y al final de es-
30 te tiempo la reacción ha llegado al 93 % como mínimo de su

1 final. Se evapora el disolvente calentando a vacío a una
temperatura de hasta 100°C y 1 mm Hg, quedando 71,2 g de
un residuo que se disuelve en 200 ml de xileno. Se agita
5 a 85°C, durante 2 horas, una mezcla de la solución xilénica
del residuo y una solución acuosa de 14,3 g de hidróxido
sódico en 200 ml de agua. El precipitado constituido por
óxido de dibutil-estaño y un poco de ácido butil-estannico
se separa por filtración de la mezcla caliente, quedando un
10 filtrado que se evapora a sequedad. El residuo de la evapo-
ración se suspende en unos 100 ml de acetona y la suspensión
se filtra para dar 32,5 g de un precipitado que contiene
92.3 % de hidróxido de triciclohexil-estaño y 7,7 % de óxi-
do de diciclohexil-estaño. Se obtienen otros 3,2 g de una
15 fracción posterior que contiene 50 % de hidróxido de trici-
clohexil-estaño por concentración del filtrado de acetona
y filtración.

EJEMPLO 3

20 Se mezclan 42,0 g de triciclohexil-butil-estaño y
28,0 g de tricloruro de butil-estaño bidestilado y se agi-
tan en estado fundido bajo nitrógeno a 150°C durante 3,5 ho-
ras. El producto (70,0 g) se enfría rápidamente a 100°C y
se encuentra por cromatografía en fase de vapor que la reac-
ción es prácticamente completa.

25 El producto anterior se disuelve en 200 ml de xileno
y a esta solución se agrega una solución acuosa de 14,3 g
de hidróxido sódico en 200 ml de agua destilada. Esta mezcla
se calienta a reflujo durante 2 horas con agitación, después
se enfría a 60°C y a continuación el precipitado de óxido de
30 dibutil-estaño y ácido butil-estannico se separa por filtra-
ción y la torta del filtro se lava para obtener 24,0 g de

1 un sólido. El filtrado es una fase orgánica y una fase
acuosa que se separan. La fase orgánica se evapora a seque-
dad en un evaporador rotatorio a 15 mm y hasta 90°C, dejando
5 un sólido cristalino (37,2 g) constituido por 93,5 % de
hidróxido de triciclohexil-estaño y 5,9 % de óxido de dici-
clohexil-estaño, expresado en peso en forma de los corres-
pondientes cloruros.

EJEMPLO 4

10 Se calienta a 150°C, durante 2 horas y 50 minutos,
una mezcla de 42,5 g de triciclohexil-butil-estaño y 28,3 g
de tricloruro de butil-estaño. Transcurrido este tiempo,
se observa por análisis por cromatografía en fase de vapor
que la mezcla de reacción contiene 54,0 % de cloruro de tri-
15 ciclohexil-estaño, 0,4 % de triciclohexil-butil-estaño,
42,9 % de dicloruro de dibutil-estaño y 2,1 % de dicloruro
de diciclohexil-estaño. La mezcla se enfría y recristaliza
en isopropanol para dar 34,8 g (rendimiento: 86,4 %) de un
producto sólido cuyo análisis da 97,7 % de cloruro de tri-
20 ciclohexil-estaño, 1,7 % de dicloruro de diciclohexil-esta-
ño y 0,6 % de dicloruro de dibutil-estaño.

EJEMPLO 5

(a) Preparación de butil-triciclohexil-estaño

25 Una mezcla inicial de 0,76 g de cloruro de ciclohexilo,
0,61 g de bromuro de ciclohexilo y 6,3 g de tetrahidrofura-
no se agrega a 5,52 g de magnesio en un reactor purgado con
nitrógeno. Una vez iniciada la reacción, se añaden 25,7 g
de cloruro de ciclohexilo, 50,9 g de tetrahidrofurano y
21,8 g de ciclohexano, a lo largo de 2 horas y la mezcla
se calienta a reflujo durante hora y media. Se añaden a lo
30 largo de 45 minutos bajo reflujo 20 g de tricloruro de n-bu-

1 til-estaño y después la mezcla se calienta a reflujo duran-
te hora y media. Después de enfriar, la masa se trata con
una mezcla de 2,5 g de ácido clorhídrico concentrado y
5 48,8 g de agua, agitando durante 0,5 horas y después se de-
ja separar en una capa acuosa y otra orgánica. Se evapora
la capa orgánica hasta 130-140°C bajo una presión de 50 mm
Hg para dar butil-triciclohexil-estaño.

(b) Preparación de cloruro de triciclohexil-estaño

10 Se añaden 19,5 g de tricloruro de n-butil-estaño al
butil-triciclohexil-estaño anterior contenido en el reactor
y la masa se mantiene a 130-140°C durante 4 horas aproxima-
damente, al cabo de las cuales el análisis por cromatogra-
fía en fase de vapor indica que la reacción es prácticamen-
te completa. La masa se trata con 76 g de isopropanol y,
15 después de calentar a reflujo durante una hora, se deja
enfriar el líquido a la temperatura ambiente con lo que
cristaliza el cloruro de triciclohexil-estaño. Se filtra
la suspensión de cristales y la torta del filtro se lava
para dar, con un rendimiento del 82 %, un sólido cuyo aná-
20 lisis da 97,3 % de cloruro de triciclohexil-estaño y 2,7 %
de cloruro de diciclohexil-butil-estaño. Del contenido en
estaño orgánico de las aguas madres, el 73,7 % es dicloruro
de dibutil-estaño, el 8,0 % es tricloruro de butil-estaño
y el 8,6 % es cloruro de triciclohexil-estaño.

25 EJEMPLO 6

A una solución agitada de 42,5 g de triciclohexil-bu-
til-estaño en 50 ml de benceno se añade gota a gota, a lo
largo de una hora, una solución de 13,05 g de cloruro están-
nico en 50 ml de benceno. Después de agitar durante hora
30 y media más, el análisis de la mezcla de reacción muestra

1 la presencia de cloruro de triciclohexil-estaño, tricloro-
ruro de butil-estaño y butil-triciclohexil-estaño que no
ha reaccionado. Se calienta la mezcla para evaporar el ben-
ceno y el residuo se mantiene a 130-140°C durante 4 horas.
5 Cuando la mezcla se ha enfriado, cristaliza en isopropanol
para dar un rendimiento del 85 % del producto que contiene
99,4 % de cloruro de triciclohexil-estaño.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

10

REIVINDICACIONES

15

1. Un procedimiento para la preparación de un com-
puesto de tricicloalquil-estaño, caracterizado por hacer
reaccionar un tricicloalquil-estaño orgánico de fórmula
 $RSnR''_3$, donde R'' es un grupo cicloalquilo, que es ciclohe-
xilo o ciclohexilo sustituido como mínimo con un sustituyen-
te inerte y R es un grupo alquilo, alquenilo, aralquilo o
arilo, con un tricloruro de estaño orgánico de fórmula
 $R'SnCl_3$, donde R' es un grupo orgánico para formar una
mezcla que contiene cloruro de tricicloalquil-estaño y un
20 dicloruro de estaño diorgánico.

20

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, ca-
racterizado porque la reacción se lleva a cabo a una tem-
peratura de 100°C como mínimo, preferiblemente de 110-180°C.

25

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 o
2, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en ausen-
cia de un diluyente líquido.

30

4. Un procedimiento según cualquiera de las preceden-
tes reivindicaciones, caracterizado porque R es un grupo
alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente butilo.

5. Un procedimiento según cualquiera de las prece-

1 dentes reivindicaciones, caracterizado porque R' es un
grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente
butilo.

5 6. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, caracterizado porque el cloruro
de tricicloalquil-estaño se separa del dicloruro de estaño
diorgánico por cristalización preferencial del cloruro de
tricicloalquil-estaño de una solución de la mezcla, prefe-
riblemente en isopropanol.

10 7. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, caracterizado porque el cloruro
de tricicloalquil-estaño en solución en un disolvente orgá-
nico se trata con una base acuosa para convertirlo en hidró-
xido de tricicloalquil-estaño que después se recupera.

15 8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, ca-
racterizado porque el cloruro de tricicloalquil-estaño que
se trata con la base se encuentra en forma de mezcla con
el dicloruro de estaño diorgánico y esta mezcla en solución
en un diluyente orgánico líquido inerte, no miscible con
20 agua, se trata con una base acuosa para formar una fase
orgánica que contiene hidróxido de tricicloalquil-estaño,
una fase acuosa y un precipitado de óxido o hidróxido de
estaño diorgánico y después se separa el hidróxido de tri-
cicloalquil-estaño de la fase orgánica.

25 9. Un procedimiento según la Reivindicación 7, ca-
racterizado porque el cloruro de tricicloalquil-estaño se
encuentra en una mezcla con dicloruro de estaño diorgánico
que ha sido formada como residuo después de separar el clo-
ruro de tricicloalquil-estaño esencialmente exento de di-
30 cloruro de estaño diorgánico.

1 10. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, caracterizado porque el tricloru-
ro de estaño orgánico ha sido preparado por reacción de un
5 trícicloalquil-estaño orgánico de fórmula $R'SnR''_3$ con clo-
ruro estánnico.

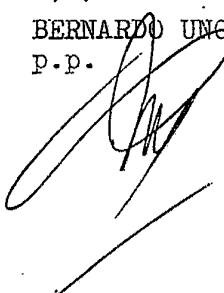
11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, ca-
racterizado porque el tricícloalquil-estaño orgánico y el
cloruro estánnico se mezclan en una relación molar de 1,5:1
como mínimo y se calientan por encima de 100° para formar
10 una mezcla de reacción que contiene cloruro de tricícloalquil-
estaño y dicloruro de estaño diorgánico.

12.- Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COMPUESTO DE
15 TRICICLOALQUIL-ESTAÑO"

Todo conforma queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria Descriptiva que consta de dieciocho pá-
ginas mecanografiadas.

Madrid, 7 de Junio de 1977

BERNARDO UNGRIA
P.P.



25



30