

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

20 NOV. 1976



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10	ES	11	NUMERO	10	A1
21		21	462880		
22		22	FECHA DE PRESENTACION		
			4-X		

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 48 107.2	23 Octubre 1976	Alemania
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"Procedimiento para la preparación de dihalogenuros de diórganos <u>taño</u> "		
71 SOLICITANTE (ES)		
Schering Aktiengesellschaft		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
1 Berlin 65, Müllerstrasse 170-172 y 4619 Bergkamen, Waldstrasse 14, (Alemania)		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Max Buschhoff y Dr. Ulrich Schröer		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Carlos Fernández Candelas		

El invento concierne a un procedimiento para la --
preparación de determinados dihalogenuros de diórganoesta
ño, que constituyen un importante material de partida para
estabilizadores a base de órganoestaño, especialmente para
5 poli(cloruro de vinilo) (= PCV).

Las síntesis más conocidas de dihalogenuros de diór
ganoestaño se basan en reacciones de halogenuros de estaño
con compuestos organometálicos de aluminio ~~o~~ de magnesio, en
el procedimiento Wurtz, en la síntesis directa a partir de
10 órgano-halogenuros y estaño, y en la hidroestannación, es
decir la reacción por adición de compuestos de estaño que
contienen Sn-H con el doble enlace carbono-carbono.

De acuerdo con una reacción, en la que se supone -
que la hidroestannación discurre pasando por H_2SnCl_2 que -
15 se produce de modo intermedio, se obtienen dihalogenuros -
de diórganoestaño de la fórmula general $(ROCOCH_2CH_2)_2SnCl_2$
por reacción de estaño, ácidos clorhídricos y olefinas ac-
tivadas con carbonilo en disolventes orgánicos polares, pu
diendo servir en determinados casos la olefina propiamente
20 dicha en calidad de disolvente.

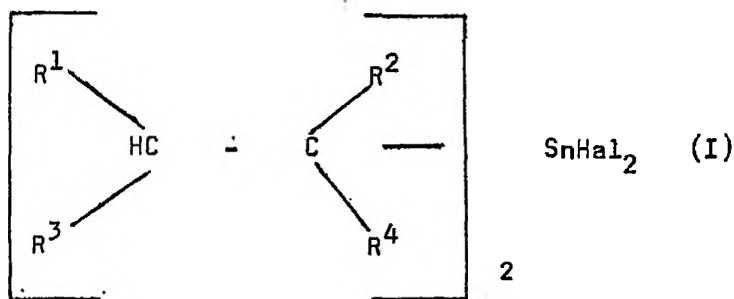
Sin embargo, el último procedimiento mencionado po
see una serie de desventajas. Así, en el caso de utilizar-
se la olefina como disolvente aparecen en grado apreciable
reacciones secundarias (polimerización). Si la reacción se
25 lleva a cabo en disolventes orgánicos, polares, por ejem--
plo éteres, después del final de la reacción el producto -
deseado, dependiendo de la cantidad y del tipo del disol--
vente, se encuentra total o parcialmente en solución junta

mente con todos los subproductos.

Correspondientemente, las operaciones de purificación y el aislamiento del producto se pueden hacer muy costos. Dependiendo de la olefina empleada pueden resultar productos que en este modo de trabajo tiendan a aglomerarse. Acerca de los peligros que resultan al trabajar con disolventes orgánicos, no necesita decirse nada en particular. En una recuperación por destilación de los disolventes resultan costos adicionales para energía y gastos en aparatos.

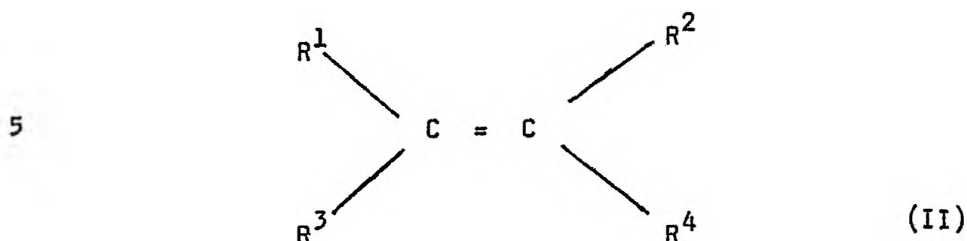
10 Igual que este procedimiento también todas las hidrostannaciones, hasta ahora conocidas de dobles enlaces carbono-carbono discurren exclusivamente en medios orgánicos (véase por ejemplo W.P. Neumann, Die org. Chem. des - Zinns, Ferd, Enke-Verlag, Stuttgart, 1967, Cap 9, memoria
15 de patente alemana 12 14 237 y DT-OS 19 63 669.

Es objeto del presente invento un procedimiento para la preparación de dihalogenuros de diórganoestaño de la fórmula:



20 en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 significan hidrógeno o un grupo

alcoholo, con la limitación de que uno de los grupos R^1 y R^3 significan CO-alcoholo, $-COOH$, $-COO$ -alcoholo o $-COCl$, - a partir de estaño halogenuro de hidrógeno y una olefina de la fórmula



que está caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de agua.

Ha de considerarse como extremadamente sorprendente el hecho de que la hidroestannación se pueda llevar a cabo, de acuerdo con el invento, también en un medio acuoso.

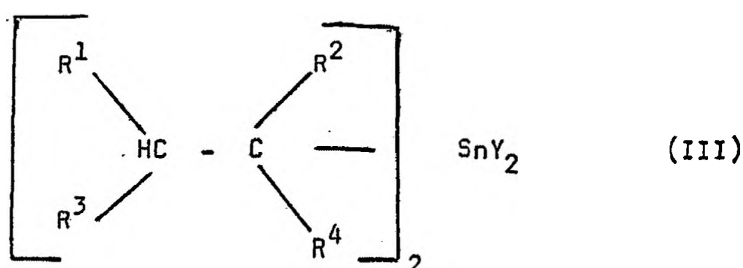
10

Otras formas de realización del procedimiento según el invento están caracterizadas porque la reacción se lleva a cabo con adición de un agente de transferencia de fases a temperaturas de 10° hasta $50^{\circ}C$, y porque en calidad de halogenuro de hidrógeno se utiliza HCl ó HBr .

15

Otra forma de realización del procedimiento en el sentido de la preparación de estabilizadores a base de órga noestaño, especialmente para PCV, está caracterizada porque los compuestos de la fórmula I se hacen reaccionar en una -

etapa adicional, de modo en sí conocido, para formar com--
puestos de la fórmula



en donde los radicales R^1 hasta R^4 tienen los significados
5 indicados en la reivindicación 1ª e Y significa $-\text{S}-(\text{CH}_2)_n$
 $-\text{COO}$ -alcohilo con $n=1$ a 4, $-\text{S}$ -alcohilo, $-\text{OCO}$ -alcohilo, $-\text{OCO}$
 $-\text{CH}=\text{CHCOO}$ -alcohilo, $-\text{S}-\text{CO}$ -alcohilo, $-\text{S}-\text{CS}$ -alcohilo, $-\text{S}-\text{CS}$ -
O-alcohilo, o 2Y significa $-\text{S}-$, $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$, $-\text{S}-(\text{CH}_2)_n$
 $-\text{COO}-$.

10 Olefinas activadas preferidas de la fórmula II son
ácidos acrílicos y sus ésteres y halogenuros así como vinil
alcohollcohetonas. Se prefieren especialmente los ésteres me
tflico, etflico y butflico de los ácidos acrílico, meta
crf
lico y crotónico, cloruro de ácido acrílico y metilvinil
15 lcotona.

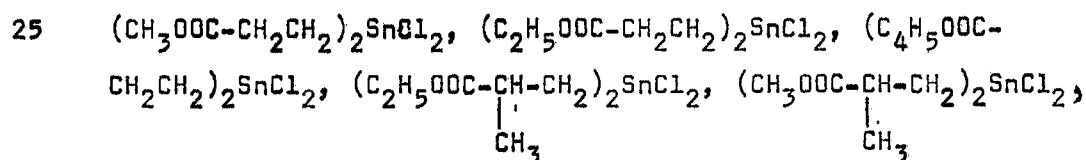
En el procedimiento según el invento para la prepa
ración del compuesto de la fórmula I no es necesario emplear
olefina en exceso en calidad de disolvente, de modo que se
evitan de antemano polimerizaciones y otras desventajas de

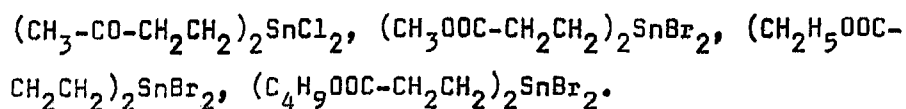
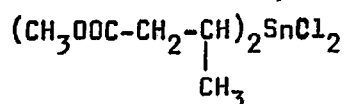
las antes mencionadas. En el caso de emplearse un exceso de hidrácido halogenado no queda como residuo nada de olefina después de determinada la reacción. El producto deseado precipita, mientras que los subproductos así como el halogenuro de hidrógeno en exceso se encuentran en la fase acuosa. La separación del producto puede realizarse por lo tanto con facilidad, por ejemplo por filtración o centrifugación. Los restos de humedad pueden ser eliminados de manera en sí conocida, por ejemplo mediante secado en aire o secado en vacío. De esta manera se obtiene un producto puro y en la mayor parte de los casos capaz de fluir. La fase acuosa remanente puede ser utilizada varias veces, con todas las impurezas contenidas en ella, después de adecuado enriquecimiento con halogenuro de hidrógeno.

Si no se desea una nueva utilización, el ácido en exceso puede ser hecho inocuo por simple neutralización.

Otra ventaja adicional del procedimiento según el invento ha de ser vista en el hecho de que los hidrácidos halogenados no tienen que ser empleados como gas anhidro, sino que pueden utilizarse también soluciones acuosas. La utilización de un agente de transferencia de fases tal como yoduro de tetrabutilamonio, acelera la reacción.

Como ejemplos de productos según el procedimiento del invento se mencionan:

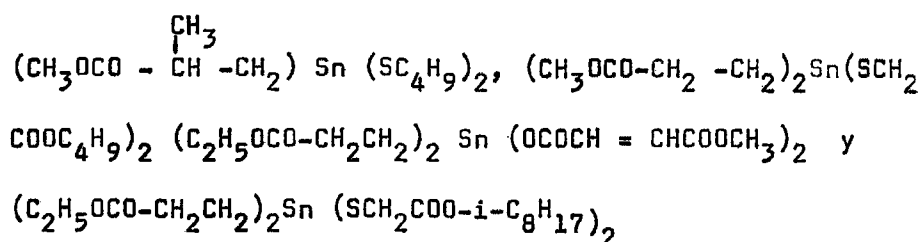




Los compuestos de la fórmula I preparados según el
5 procedimiento de acuerdo con el invento pueden ser hechos
reaccionar de manera en sí conocida, por ejemplo con utili-
zación de agentes que desprenden HX, con ácidos mercapto-
carboxílicos y sus ésteres, tioalcoholatos, sales de ácidos
alcoholcarboxílicos, sales de ácido maleico, semiésteres de
10 ácido maleico y sus sales, xantogenatos, ácidos tiocarboxí-
licos, ácidos ditiocarboxílicos o sulfuros de metales alca-
linos, para formar estabilizadores o componentes de estabi-
lizadores para PCV (véase, por ejemplo, A.K. Sawyer, Organo-
tin Compounds, Volumen 2, Editorial Marcel Dekker Inc., --
15 Nueva York 1.971, páginas 297-508).

Son apropiados para la reacción, por ejemplo ácido
 β -mercaptopropiónico, ácido β -mercaptobutírico y ácido --
tioglicólico así como los ésteres alcohólicos de estos áci-
dos, por ejemplo tioglicolato de isooctilo; y además áci-
20 dos tiobutíricos, ácidos ditiobutíricos, xantogenato de bu-
tilo, xantogenato de isopropilo, ditiioetilenglicol y mercap-
tanos alifáticos con 4 a 18 átomos de carbono.

Como ejemplos apropiados de compuestos que han de
ser preparados de este modo se mencionarán:



5 EJEMPLO 1

29,7 g (0,25 moles) de polvo de estaño, 50 g (0,5 moles) de éster etílico de ácido acrílico y 1 mol de HCl - en forma de ácido clorhídrico acuoso concentrado son agitados a la temperatura ambiente (alrededor de 20°C) en presencia de aproximadamente 0,1% en moles de yoduro de tetrabutilamonio como agente de transferencia de gases. Después de 3 a 4 horas ha reaccionado el estaño sin desprendimiento de hidrógeno. Resulta una suspensión de color blanco. - Esta es filtrada con succión a través de una frita, es comprimida brevemente sobre papel de filtro y desecada a aproximadamente 80 Torr. El polvo blanco, bien capaz de esparcirse tiene los siguientes datos analíticos (entre paréntesis los valores calculados para $(C_2H_5OCOCH_2CH_2)_2 SnCl_2$): C: 31,23 (30,65%); H: 4,74 (4,63%), Cl: 19,02 (18,10%); -- Sn: 30,85 (30,29)%. El punto de fusión es de 83-85°C, y el espectro de IR es idéntico con el de un producto que ha sido preparado a partir de solución etérea mediante ácido clorhídrico gaseoso y ha sido recristalizado varias veces.

15 EJEMPLO 2

25 La fase restante acuosa del Ejemplo 1 es llevada con HCl gaseoso, nuevamente, a su contenido original de --

ácido clorhídrico y es hecho reaccionar de nuevo con 29,9 g (0,25 moles) de estaño de tamaño más grueso (tamaño de granos aproximadamente 1 mm) y 50 g (0,5 moles) de éster etílico de ácido acrílico en condiciones por lo demás iguales. Resultados como en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 3

29,7 g (0,25 moles) de polvo de estaño, 50 g (0,5 moles) de éster etílico de ácido acrílico y 172 g (1 mol) de HBr al 47% son agitados a la temperatura ambiente (alrededor de 20°C) y a la presión atmosférica en presencia de 0,1% en moles de yoduro de tetrabutilamonio.

Después de 5 a 8 horas ha reaccionado el estaño sin desprendimiento de hidrógeno. La suspensión clara es filtrada a través de un embudo Buchner. El producto filtrado consta sólo de una fase acuosa. El espectro de IR del producto cristalino separado por filtración en el margen entre 625 y 4000 números de ondas es igual al del $(C_2H_5OCO-CH_2-CH_2)_2SnCl_2$. El margen de fusión se encuentra en 94-100°C. El análisis elemental muestra los siguientes valores: entre paréntesis valores calculados para:

$(C_2H_5OCO-CH_2CH_2)_2SnBr_2$: C 24,28 (24,97)%;

H 3,66 (3,74)%; Sn 24,65 (24,70)%; Br 33,41 (33,25)%

EJEMPLO 4

A una mezcla de 39,2 g (0,1 moles) de $(C_2H_5OCOCH_2CH_2)_2SnCl_2$ y 18,6 g (0,2 moles) de anilina en 100 ml de una mezcla de hidrocarburos del margen de ebullición de 80-110°C se añaden gota a gota 40,8 g (0,2 moles) de éster isoctílico

co de ácido tioglicólico. Después de calentar durante una hora a aproximadamente 85°C se deja enfriar, y se separa - por filtración de clorhidrato de anilina. El producto fil-
trado es lavado posteriormente con agua y es liberado de -
5 disolvente por destilación en vacío. Se obtienen 697 g de $(C_2H_5OCOCH_2CH_2)_2Sn(SCH_2COO-iso-C_8H_{17})_2$ como residuo.

EJEMPLO 5

29,7 g (0,25 moles) de polvo de estaño, 43 g (0,5 moles) de éster metílico de ácido acrílico y 1 mol de HCl
10 en forma de ácido clorhídrico acuoso concentrado, son agitados a la temperatura ambiente (alrededor de 20°C). Como agente de transferencia de gases sirven aproximadamente 0,1 moles de yoduro de tetrabutylamonio. Después de alrededor de 3 horas se forma una suspensión de color gris claro, que
15 después de una hora adicional se aclara hasta llegar a color blanco.

Luego se filtra con succión a través de una frita y se seca la sustancia sólida a aproximadamente 80 Torr. El producto filtrado consta sólo de una fase acuosa. El -
20 punto de fusión del polvo blanco, bien capaz de fluir, se encuentra en 130 hasta 133°C. Los datos analíticos muestran los siguientes resultados (entre paréntesis los valores calculados para $(CH_3OCOCH_2CH_2)_2SnCl_2$):

25 C : 25,55 (26,39) %
H : 4,03 (3,85) %
Cl : 20,52 (19,52) %
Sn : 33,20 (32,64) %

EJEMPLO 6

29,7 g (0,25 moles) de polvo de estaño, 64 g (0,5 moles) de éster isobutílico de ácido acrílico y 1101 g -- (1 mol) de ácido clorhídrico acuoso al 36% son agitados -
5 en presencia de aproximadamente 0,1% en moles de yoduro - de tetrabutilamonio a la temperatura ambiente (alrededor de 20°C). El estaño ha reaccionado después de aproximada-- mente 12 horas de agitación. Se aísla una sustancia sólida blanca cristalina, que funde a 45-50°C después de secar a
10 aproximadamente 80 Torr y la temperatura ambiente. El -- $(\text{isoC}_4\text{H}_9\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnCl}_2$ así obtenido tiene los siguien-- tes datos analíticos (entre paréntesis los valores calcu-- lados para $(\text{isoC}_4\text{H}_9\text{COOCH}_2\text{CO}_2)_2\text{SnCl}_2$):

15 C : 37,56 (37,52) %
H : 5,79 (5,81) %
Cl: 16,76 (15,86) %
Sn: 26,25 (26,51) %.

EJEMPLO 7

11,9 g (0,1 moles) de polvo de estaño, 20 g (0,2 -
20 moles) de éster etílico de ácido acrílico así como 0,4 moles de HCl en forma de ácido clorhídrico concentrado acuoso son agitados a la temperatura ambiente (alrededor de - 20°C). Trietanolamina en la cantidad de aproximadamente 5% en moles sirve como agente de transferencia de fases. El -
25 estaño ha reaccionado después de 3 a 4 horas; se obtiene - una suspensión blanca. Mediante filtración con succión a - través de una fritta se separa la sustancia sólida blanca.

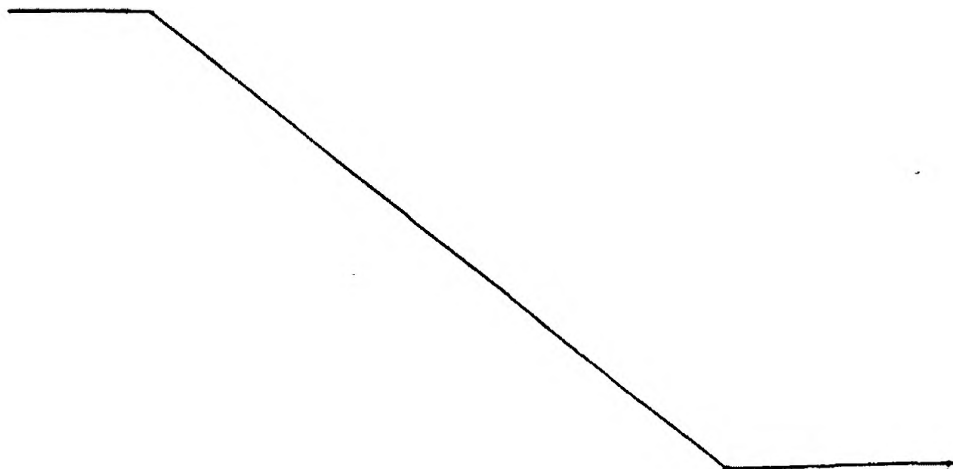


El rendimiento de $(C_2H_2OCCH_2CH_2)_2SnCl_2$ es de aproximadamente 69% después del secado.

EJEMPLO 8

59,4 g (0,5 moles) de polvo de estaño, 128 g (1 mol) de éster n-butílico de ácido acrílico y 2 moles de HCl en forma de ácido clorhídrico acuoso concentrado, son agitados en presencia de aproximadamente 0,1% en moles de yoduro de tetrabutilamonio como agente de transferencia de fases a la temperatura ambiente (alrededor de 20°C). Después de agitar durante 12 horas, el estaño se ha disuelto. Se presentan 12 fases, de las cuales la orgánica es liberada de impurezas volátiles ligeras en el evaporador rotatorio. Como residuo queda un líquido oleoso transparente (rendimiento 67%). Este manifiesta los siguientes datos analíticos (entre parentésis los valores calculados para $(n-C_4H_9OCCH_2CH_2)_2SnCl_2$):

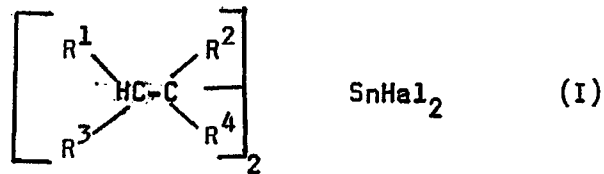
C :	38,7	(37,52) %
H :	6,08	(5,81) %
Cl:	16,23	(15,86) %
Sn:	25,32	(26,51) %



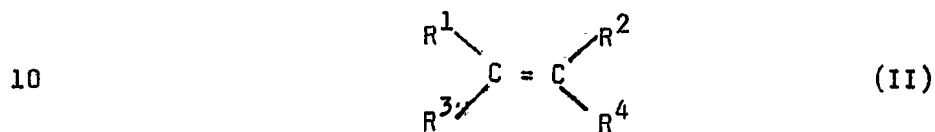


- REIVINDICACIONES)-

1.- Procedimiento para la preparación de dihaloge-
nuros de diórganoestaño de la fórmula



5 en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 significan hidrógeno o un grupo alcohilo, con la limitación de que uno de los grupos R^1 y R^3 significa -CO-alcohilo, -COOH, -COO-alcohilo, o -COCl, a partir de estaño, halogenuro de hidrógeno y una olefina de la fórmula

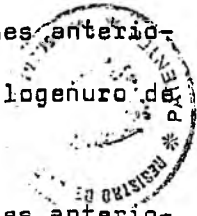


en donde los radicales R^1 hasta R^4 tienen los mismos sig--nificados que en la fórmula I, caracterizado porque la reac--ción se lleva a cabo en agua.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caract--erizado porque la reacción se lleva a cabo con adición de un agente de transferencia de fases.

Handwritten signature or mark.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la reacción como halogenuro de hidrógeno se utilizan HCl ó HBr.



5 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la reacción, en calidad de olefina, se utilizan ácidos acrílicos o sus ésteres, halogenuros de ácidos acrílicos así como vinilalcoholcatonas.

10 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas de 10°C hasta 50°C.

6.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DIHALOGENUROS DE DIORGANDESTAÑO".

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

Madrid, 4 Octubre 1977