

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

468891

19 ES	11 NÚMERO	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION	
	18.ABR.1973	

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCIÓN

A1 468.891 781116 CO7F 7/22

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NÚMERO		
828.578	29-8-77	E.U.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7F//B01J	

54 TITULO DE LA INVENCIÓN

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION CATALITICA DE DICLORURO DE DIMETIL ESTANO".

71 SOLICITANTE (S)

PENNWALT CORPORATION (IR 2303)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Pennwalt Building, Three Parkway, Filadelfia, Pensilvania 19102, Estados Unidos de América.

72 INVENTOR (ES)

Gerald Harvey Reifenberg.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.623)

1 Fundamento de la invención

Se han desarrollado varios procedimientos catalíticos para la preparación de dicloruro de dimetilestano por reacción de estano metálico con cloruro de metilo.

5

Hoye y otros en la patente de Estados Unidos nº 3.415.857 describe el uso de las sales de onio como catalizadores para la preparación de dihalogenuros de dialcohilestano a partir de estano metálico y un halogenuro de alcoholo. Este sistema catalítico consiste en un cloruro o bromuro estannoso o de organoestano, además de la sal de onio, en cantidades aproximadamente equimolares y, opcionalmente, un metal distinto del estano. Los tiempos de reacción son usualmente mayores de 12 horas y los rendimientos oscilan entre moderados y bajos. De hecho, solamente se obtienen rendimientos razonables cuando el residuo de catalizador se recircula como en los ejemplos 10

10

15

y 11.

Molt y otros en la patente de Estados Unidos 3.519.665, describe el uso de los yoduros de tetraalcohol fosfonio o de tetraalcoholamonio como catalizadores para la preparación de dicloruros de dialcohilestano a partir de estano metálico y un cloruro de alcoholo. Debido a que los yoduros son caros, resulta necesario destilar el producto, con el fin de recuperar los residuos de catalizador para su reutilización. Además, los rendimientos de dicloruros de dialcohilestano son generalmente bajos.

20

25

Witman y otros, en la patente de Estados Unidos 3.857.868, informan que las sales de amonio cuaternario son catalizadores eficaces para la preparación de diclo-

30

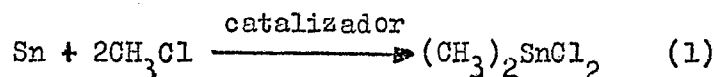
11048

1. ruro de dimetilestano a partir de estaño metálico y cloru
 ro de metilo, siempre que la reacción se efectúe a presión
 constante, por lo menos $4,2 \text{ kg/cm}^2$, y en presencia de un
 disolvente. Para mantener la presión constante durante to
 da la reacción, el cloruro de metilo debe alimentarse al
 5 sistema periódicamente.

Knezevic y otros, en la patente de Estados Uni-
 dos 3.901.824, describe el uso de un sistema catalítico de
 dos componentes para la preparación de dicloruro de dime-
 tilestano a partir de estaño metálico y cloruro de metilo.
 10 El sistema catalítico consiste en : (a) tetracloruro de
 estaño; y (b) una trihidrocarbilaramina, una trihidrocarbíl
 fosfina, un cloruro de tetraalcoholamonio o un cloruro de
 tetraalcoholfosfonio.

15 Descripción detallada de la invención

Se ha descubierto ahora que se puede preparar
 dicloruro de dimetilestano de alta pureza, con rendimien
 tos esencialmente cuantitativos y en períodos de tiempo
 relativamente cortos, realizando la metilación directa del
 20 estaño metálico con cloruro de metilo, en presencia de por
 lo menos una sal de sulfonio o de isotiouronio como cata-
 lizador. La reacción está representada por la ecuación 1:

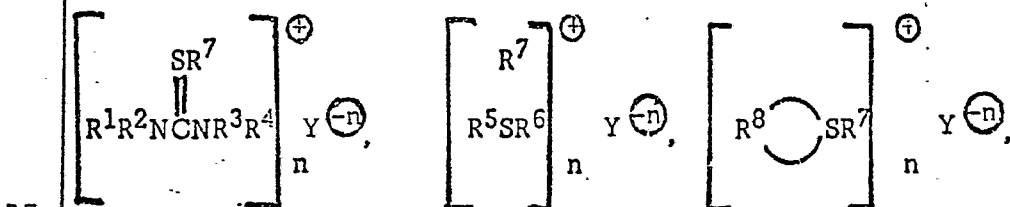


25 Una ventaja adicional de la presente invención
 es que la mayoría de los catalizadores son de coste rela
 tivamente bajo, lo que hace innecesario la recirculación
 y la recuperación del catalizador. Como el dicloruro de

1 dimetilestaño se forma tanto con una pureza elevada, como con altos rendimientos, se proporciona un procedimiento, en una sola etapa, verdaderamente económico.

5 El procedimiento del invento para la preparación de dicloruro de dimetilestaño puede realizarse a la presión atmosférica o a una presión superior a la atmosférica, prefiriéndose esta última. La presión de reacción puede oscilar entre 0 y 105 kg/cm² manométricos de presión.

10 Las sales catalíticas de sulfonio y de isotiouronio, que pueden utilizarse en esta invención, se describen mediante las siguientes fórmulas:



20 en las que: R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son radicales hidrocarbilo, incluidos los alcoholes, arilos, aralcoholes, alcoholarilos o cicloalcoholes de 1 a 24 átomos de carbono. Los radicales hidrocarbilo pueden ser saturados o pueden ser insaturados. Pueden contener también sustituyentes inertes, tales como éteres, ésteres, alcoholes, halogenuros, etc. R¹, R², R³ y R⁴ pueden ser también hidrógeno; R⁸ es un grupo de enlace hidrocarbonado de 3 a 5 átomos de carbono, n es la valencia del anión Y; e Y es un anión que incluye Cl⁻¹, Br⁻¹, I⁻¹, SnCl₃⁻¹, SnBr₃⁻¹, SnI₃⁻¹, SnCl₅⁻¹, SnCl₆⁻², SnBr₅⁻¹, SnBr₆⁻², SnI₅⁻¹, SnI₆⁻², y complejos formados por reacción de Cl⁻ o Br⁻ con haloge

25

30

1 muros de metales polivalentes, tales como FeCl_2 , FeCl_3 ,
 MgCl_2 , CaCl_2 , ZnCl_2 , ZnBr_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2 , PbCl_2 ,
 AlCl_3 , TiCl_4 , ZrCl_4 , etc. Generalmente, n tendrá una va-
lencia de 1 ó 2.

Ejemplos de sales catalíticas de sulfonio e iso-
5 tiouronio adecuadas son cloruro de trimetilsulfonio, bro-
muro de trimetilsulfonio, yoduro de trimetilsulfonio, tri-
cloroestannito de trimetilsulfonio, yoduro de trietilsul-
fonio, bromuro de tributilsulfonio, cloruro de tridodecil-
sulfonio, yoduro de tribencilsulfonio, cloruro de trifenil-
10 sulfonio, cloruro de dimetilbutilsulfonio, yoduro de dime-
til- β -fenilpropilsulfonio, cloruro de dimetil-o-etilfenil-
sulfonio, bromuro de dimetiletilsulfonio, yoduro de dime-
tilbencilsulfonio, cloruro de metiletilpropilsulfonio,
tribromoestannito de dimetilisopropilsulfonio, triyodoes-
15 tannito de dimetil-t-butilsulfonio, yoduro de metiletil-
ciclohexilsulfonio, bromuro de dibencilalilsulfonio, clo-
ruro de dimetiltolilsulfonio, bromuro de tetrametilenme-
tilsulfonio, cloruro de tetrametilenmetilsulfonio, yoduro
de tetrametilenmetilsulfonio, tricloroestannito de tetra-
20 metilenmetilsulfonio, yoduro de pentametilenbutilsulfonio,
hexacloroestannato de bis(trimetilsulfonio), tetraclo-
aluminato de trimetilsulfonio, triclorozincato de trime-
tilsulfonio, tetraclorocuprato (II) de bis-(tetrametilen-
metilsulfonio), hexaclorotitanato (IV) de tetrametilen-
25 fonio, hexabromoestannato de bis(tetrametilenmetilsulfo-
nio), cloruro de S-metilisotiouronio, bromuro de S-metil-
isotiouronio, yoduro de S-metilisotiouronio, yoduro de
S-butilisotiouronio, yoduro de S-etilisotiouronio, cloruro
30 de S-t-butilisotiouronio, hexacloroestannato de bis(S-oc-

1 tilisotiouronio), yoduro de S-ciclohexilisotiouronio,
triclороestannito de S- β -feniletilisotiouronio, yoduro
de N,N,N',N'-S-pentametilisotiouronio, cloruro de N,N,N',N'-
-tetrafenil-S-bencilisotiouronio, bromuro de N-etil-S-pro-
5 pilisotiouronio, yoduro de N,N'-difenil-S-2-etilhexilisotiouronio, cloruro de N,N-dimetil-N',N'-dietil-S-butilisotiouronio, yoduro de N,N,N',N'-tetrametil-S-isopropilisotiouronio, pentacloroestannato de S-metilisotiouronio, tetracloroferrato (III) de S-etilisotiouronio, tricloro-
10 plumbito de S-butilisotiouronio, y tetraclorocobaltato (II) de bis(S-bencilisotiouronio).

Los catalizadores preferidos son las sales cloruro, bromuro, y yoduro de los cationes trimetilsulfonio, tetrametilenmetilsulfonio, S-bencilisotiouronio, S-metilisotiouronio, S-etilisotiouronio, y S-butilisotiouronio.
15 Los catalizadores más preferidos desde un punto de vista del coste, son el cloruro de trimetilsulfonio y el cloruro de tetrametilenmetilsulfonio. En el presente procedimiento pueden emplearse uno o más catalizadores.

Las sales de isotiouronio y de sulfonio de esta
20 invención no necesitan ser preparadas previamente y añadidas como tales, sino que pueden ser preparadas in situ mediante la adición de los reactivos apropiados. Así, si se añaden a la mezcla de reacción sulfuro de dimetilo y un exceso de cloruro de metilo, se forma cloruro de trimetil-
25 sulfonio. De manera similar, partiendo de tiourea y de N,N,N',N'-tetrabutiltiourea, se forma cloruro de S-metilisotiouronio y cloruro de N,N,N',N'-tetrabutyl-S-metilisotiouronio.

En el presente procedimiento pueden emplearse,

1 al mismo tiempo. uno o más catalizadores. Los catalizadores de sulfonio pueden prepararse por reacción de un halogenuro de hidrocarbilo, como se describe en "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur", de Reid, Chemical Publishing Co., Inc., N.Y.C., 1960, volumen 2, páginas 66 a 72.

5 Las sales de isotiouonio pueden prepararse, por reacción de tiourea con un halogenuro de hidrocarbilo, como se describe en "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur", de Reid, Chemical Publishing Co., Inc., N.Y.C. 1960, volumen 5, páginas 27 a 29.

10 La cantidad de catalizador empleada para la preparación del dicloruro de dimetilestano pueden oscilar entre aproximadamente 0,001 y 1,0 moles por átomo-gramo de estaño metálico. A medida que se aumenta la cantidad de catalizador, aumenta la velocidad de reacción, siempre que la temperatura y la presión de la mezcla de reacción se mantengan constantes. Las sales yoduro catalíticas del mismo catión aumentan la velocidad de reacción en comparación con las sales cloruro o bromuro, siempre que la temperatura, la presión y la cantidad de catalizador se mantengan constantes. El catalizador se emplea, preferiblemente, en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,1 y 0,2 moles por átomo-gramo de estaño metálico, cuando la reacción se efectúa a la presión atmosférica, y entre aproximadamente 0,001 y 0,10 moles por átomo-gramo de estaño metálico, cuando la reacción se efectúa a presión superior a la atmosférica. El catalizador se coloca en el reactor al principio de la reacción, o bien puede producirse éste en la reacción, como se describe anteriormente.

15
20
25
30

1 La temperatura de reacción debe estar dentro del
margen de aproximadamente 120°C a 300°C. Preferiblemente,
la temperatura de reacción estará dentro del margen de apro-
ximadamente 130°C a 220°C. El tiempo de reacción puede va-
5 riar desde aproximadamente 0,5 horas hasta 24 horas. Gene-
ralmente, el tiempo de reacción variará dentro del margen
de aproximadamente 1 a 8 horas. El tiempo y la temperatura
dependen de la identidad del catalizador, de la cantidad de
catalizador, y de si la reacción se efectúa a la presión
atmosférica o superior a ésta. Por ejemplo, cuanto mayor
10 es la cantidad de catalizador presente, dentro del margen
deseado, más rápida transcurrirá la reacción.

Se puede utilizar cualquier tipo de estaño metá-
lico (esponja, granular, polvo o granalla). Con el fin de
que se consuma la totalidad del estaño metálico, son neces-
15 sarios por lo menos dos moles de cloruro de metilo por áto-
mo-gramo de estaño. Si el catalizador se forma in situ, se
necesita un mol adicional de cloruro de metilo por cada
mol de sulfuro de dihidrocarbilo, tiourea o tiourea sus-
tituída utilizado. Un exceso (hasta un 50%) de cloruro de
20 metilo no posee ningún efecto perjudicial sobre la reac-
ción y puede, de hecho, ser beneficioso. Un exceso de clo-
ruro de metilo mayor del 50% es generalmente un derroche
y no proporciona ninguna ventaja adicional. Tanto el esta-
ño metálico como el cloruro de metilo pueden adquirirse en
25 cantidades industriales.

Se necesita por lo menos un disolvente para el
cloruro de metilo, al principio de la reacción, tanto si
la reacción se efectúa a la presión atmosférica o a una
30 presión superior. La cantidad de disolvente no es crítica,

1 pero debe haber presente una cantidad suficiente para que la mezcla de reacción pueda ser agitada. Los disolventes adecuados son los disolventes orgánicos líquidos en las condiciones de reacción, tales como hidrocarburos alifáticos, éteres y mezclas de los mismos.

5 Los hidrocarburos alifáticos adecuados como disolventes son uno o más del grupo consistente en hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, tri-
10 decano, pentadecano, etc. Son satisfactorias las parafinas de cadena ramificada, así como las parafinas normales. Los disolventes aromáticos adecuados para la reacción de la invención, son uno o más de los miembros del grupo consistente en benceno, tolueno, ortoxileno, meta-xileno, para-
15 xileno, etilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno, diversos bencenos clorados y xilenos clorados. Los éteres adecuados son uno o más miembros del grupo consistente en éter dietílico, éter dipropílico, éter dibutílico, éter etilpropílico, éter butilpropílico, 1,4-dioxano, anisol, etoxibenceno, tetrahidrofurano y otros. Se pueden utilizar también mez-
20 clas de hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos y éteres disolventes.

Se puede utilizar como disolvente del cloruro de metilo, el dicloruro de dimetilestano propiamente dicho. Como este es el principal producto de la reacción, la cantidad añadida inicialmente no es esencial. Si el catalizador tiene un punto de fusión inferior a la temperatura de
25 reacción, éste puede también servir como disolvente; sin embargo, ello puede hacer necesaria la separación desde el producto, una vez completada la reacción. El disolvente preferido es el dicloruro de dimetilestano y se utiliza
30

1 éste normalmente en una cantidad comprendida entre aproxima-
damente 0,05 y 1,0 moles por átomo-gramo de estaño metáli-
co, preferiblemente de 0,2 a 0,4 moles por átomo-gramo de
estaño metálico. Pueden utilizarse como disolvente cantida-
des mayores de dicloruro de dimetilestaño, pero no se con-
5 sigue ninguna ventaja adicional.

El cloruro de metilo puede introducirse en la
reacción de manera continua, a una velocidad aproximadamen-
te igual a la de su reacción con el estaño metálico. Este
tipo de reacción puede realizarse convenientemente a la
10 presión atmosférica. Si se desea utilizar un autoclave, el
cloruro de metilo puede introducirse de manera continua,
bajo presión.

En otra forma del procedimiento del invento, el
estaño metálico, el catalizador de sulfonio o de isotiouro
15 nio, se colocan en un autoclave dotada de medios de agita-
ción o que puede balancearse, y se añade cloruro de metilo
al autoclave, en forma de líquido. La totalidad del cloru-
ro de metilo necesario puede añadirse inicialmente en for-
ma líquida, después de lo cual se cierra herméticamente el
20 autoclave y se aplica calor al autoclave, para llevar la
temperatura de los reaccionantes en el interior del auto-
clave a un valor dentro del margen de aproximadamente 120°C
a 300°C. Inicialmente, la presión de reacción será muy ele-
vada y se reducirá gradualmente a medida que se consume clo-
25 ruro de metilo. Se han observado presiones iniciales tan
elevadas como de 105 kg/cm². Al concluir el período de reac-
ción puede recuperarse cualquier cloruro de metilo que no
haya reaccionado, evacuando éste a un sistema condensador,
en el cual puede licuarse.

30

11048

1 El mejor modo de practicar la presente invención, resultará evidente al considerar los siguientes ejemplos:

5 Ejemplo 1

En un autoclave, agitado, de acero inoxidable, de 300 ml, se colocaron 21,97 g (0,10 moles) de dicloruro de dimetilestano, 59,35 g (0,50 moles) de estaño granular ((0,84) mm o sea malla 20), y 1,6 g (0,026 moles) de sulfuro de dimetilo. Se condensó cloruro de metilo (66,9 g, 1,32 moles), en el autoclave el cual se sumergió en un baño de hielo seco y metanol. Seguidamente, se calentó lentamente la mezcla hasta 205°C. Se comenzó la agitación cuando la temperatura alcanzó los 100°C y se mantuvo a esta temperatura, hasta que no se consumía más cloruro de metilo (1 hora, 30 minutos). Durante el período de reacción, la presión interna descendió desde un valor elevado de 70 kg/cm² a 21 kg/cm². Una vez enfriado el autoclave hasta la temperatura ambiente, se evacuó el exceso de cloruro de metileno y se obtuvieron 134,1 g (99,6% de rendimiento) de producto. (El rendimiento está basado en el dicloruro de dimetilestano esperado más el dicloruro de dimetilestano añadido como disolvente, más el cloruro de trimetilsulfonio catalítico).

25 Análisis: Calculado para el total de dicloruro de dimetilestano más catalizador:

Cl, 32,3; S, 0,62; Sn, 52,9.

1 Encontrado para el total de dicloruro de dimetilestano más catalizador:

Cl, 32,6; S, 0,70; Sn, 52,1.

5 El análisis por cromatografía de gases de los materiales solubles en cloruro de metileno (producto total menos catalizador) proporciona los siguientes resultados:

$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ - 99,64

10 $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ - ,36

Ejemplo 2

15 Siguiendo el procedimiento reseñado en el Ejemplo 1, a excepción de que se duplicaron cada una de las cantidades de dicloruro de dimetilestano (añadido como disolvente) y de sulfuro de dimetilo, se obtuvieron 156,5 g (98,2% de rendimiento) de producto. El tiempo de reacción fue de 30 minutos, durante los cuales la presión interna descendió desde 66 kg/cm² a 21 kg/cm².

20 Análisis: Calculado para el total de dicloruro de dimetilestano más catalizador:

Cl, 32,3; S, 1,01; Sn, 52,2.

25 Encontrado para el total de dicloruro de dimetilestano más catalizador:

Cl, 32,5; S, 1,19; Sn, 51,9.

30 El análisis por cromatografía de gases de los materiales solubles en cloruro de metileno (producto total menos catalizador) dió los siguientes resultados:

1	$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$	- 99,91 %
	$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$	- 0,07 %
	Desconocido	- 0,02 %

Ejemplo 3

5 Siguiendo el procedimiento reseñado en el Ejemplo 2, a excepción de que se utilizó tetrahidrotiofeno (4,4 g, 0,05 moles) en lugar de sulfuro de dimetilo, se obtuvieron 157,6 g (98,1 %) de producto calculado como di-
10 cloruro de dimetilestano total más cloruro de tetrametil-
enmetilsulfonio como catalizador. El tiempo de reacción fue de 1-1/2 horas durante el cual la presión interna des-
cendió desde 63 kg/cm² hasta 14 kg/cm².

15 Análisis: Calculado para el total de dicloruro de dime-
tilestano más catalizador:

Cl, 32,0; S, 1,00; Sn, 51,7.

Encontrado para el total de dicloruro de dimetilestano más catalizador:

20 style="text-align: center;">Cl, 31,6; S, 0,91; Sn, 52,1.

El análisis por cromatografía de gases de los materiales solubles en cloruro de metileno (producto total menos catalizador) proporcionó los siguientes resultados:

25	$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$	- 98,4%
	$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$	- 0,4%
	Desconocidos	- 1,3%

30

1

Ejemplo 4

Siguiendo el procedimiento reseñado en el Ejemplo 2, a excepción de que parte del estaño granular fue reemplazado por estaño esponjoso (aproximadamente 25%) y de que se utilizó yoduro de tetrametilenmetilsulfonio (5,75 g, 0,025 moles) en lugar de sulfuro de dimetilo, se obtuvieron 154,9 g (97,2% de rendimiento) de producto. El tiempo de reacción fue de 45 minutos y la presión interna descendió desde 63 kg/cm² hasta 20 kg/cm².

5

10

Análisis: Calculado para el total de dicloruro de dimetilestaño más catalizador:

Cl, 31,1; I, 1,99; S, 0,50; Sn, 52,1.

Encontrado para el total de dicloruro de dimetilestaño más catalizador:

15

Cl, 31,7; I, 1,09; S, 0,77; Sn, 52,0.

El análisis por cromatografía de gases de los materiales solubles en cloruro de metileno (producto total menos catalizador) dió los siguientes resultados:

20

$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ - 99,6%
Desconocidos - 0,4%

Ejemplo 5

Siguiendo el procedimiento reseñado en el Ejemplo 1, a excepción de que se utilizó tiourea en lugar de sulfuro de dimetilo, se obtiene una mezcla de dicloruro de dimetilestaño y catalizador (cloruro de S-metilisotiouronio).

30

11048

Ejemplo 6

1

Siguiendo el procedimiento reseñado en el Ejemplo 1, a excepción de que se utilizó yoduro de S-butilisotio-uronio en lugar de sulfuro de dimetilo, se obtiene una mezcla de dicloruro de dimetilestano y catalizador.

5

Ejemplo 7

10

Siguiendo el procedimiento reseñado en el Ejemplo 1, a excepción de que se utilizó bromuro de N,N,N',N'-tetrametil-S-metilisotiouronio en lugar de sulfuro de dimetilo, se obtiene una mezcla de dicloruro de dimetilestano y catalizador.

Ejemplo 8

15

Siguiendo el procedimiento reseñado en el Ejemplo 1, a excepción de que se utilizó bromuro de dietilmetilsulfonio, en lugar de sulfuro de dimetilo, se obtiene una mezcla de dicloruro de dimetilestano y catalizador.

20

Ejemplo 9

25

En un matraz de tres bocas, de 250 ml equipado con agitador, condensador de agua, y tubo de entrada de gas, se cargaron 43,93 g (0,20 moles) de dicloruro de dimetilestano, 23,01 g (0,10 moles) de yoduro de tetrametilenmetilsulfonio, y 59,35 g (0,50 moles) de estano esponjoso. El matraz se calentó en un baño de aceite a 155-165°C, al tiempo que se hacía burbujear cloruro de metilo por la mezcla a la presión atmosférica, a una velocidad aproximadamente igual a su consumo. Al cabo de 8

30

1 horas se había consumido la totalidad del estaño metálico.
El contenido se enfrió hasta la temperatura ambiente y se
obtuvieron 162,0 g (91,6% de rendimiento) del producto.

[El rendimiento está basado en el dicloruro de dimetilestaño esperado más el dicloruro de dimetilestaño añadido como disolvente, más catalizador (yoduro de tetrametilenmetilsulfonio)].

Análisis: Calculado para el total de dicloruro de dimetilestaño más catalizador:

Cl, 28,0; I, 7,17; S, 1,82; Sn, 47,0.

10 Encontrado para el total de dicloruro de dimetilestaño más catalizador:

Cl, 29,2; I, 3,45; S, 1,83; Sn, 45,6.

Ejemplo 10

15 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 9, a excepción de que se utilizó yoduro de tetrametilenbutilsulfonio en lugar de yoduro de tetrametilenmetilsulfonio, se obtuvieron 165,0 g (91,2 % de rendimiento) del producto
[dicloruro de dimetilestaño total más catalizador (yoduro de tetrametilenbutilsulfonio)].

20 Análisis: Calculado para el total de dicloruro de dimetilestaño más catalizador:

Cl, 27,4; I, 7,01; S, 1,77; Sn, 45,9.

25 Encontrado para el total de dicloruro de dimetilestaño más catalizador:

Cl, 28,0; I, 3,41; S, 1,83; Sn, 47,2.

30 El dicloruro de dimetilestaño se utiliza como compuesto intermedio en la fabricación de mercaptidas de organoestaño, las cuales se utilizan como estabilizadores

1 para las resinas halogenadas. Por ejemplo, el dicloruro de dimetilestano reaccionará con un organomercaptano en presencia de un aceptador de ácido, para formar la correspondiente mercaptida de organoestano. El uso de estos materiales como estabilizadores de PCV se describe en "Encyclopedia of PCV", volumen 1, Marcel Dekker Inc., N.Y.C., páginas 5 295 a 384.

10

15

20

25

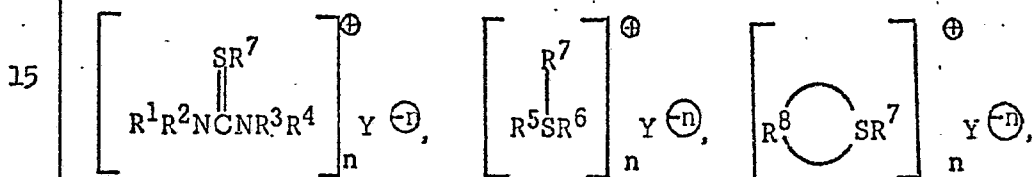
30

1

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la obtención catalítica de dicloruro de dimetilestano, poniendo en contacto estaño metálico con cloruro de metilo, a una temperatura comprendida en el margen de aproximadamente 120°C a 300°C, en presencia de por lo menos una sal catalítica de sulfonio o de isotiouronio, seleccionada del grupo consistente en:



en las que: R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son radicales hidrocarbilo de 1 a 24 átomos de carbono, R¹, R², R³ y R⁴ pueden ser también hidrógeno; R⁸ es un grupo de enlace hidrocarbonado de 3 a 5 átomos de carbono; Y es un anión, n es la valencia del anión Y; y también en presencia de un disolvente líquido para el cloruro de metilo al principio de la reacción.

2ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, efectuado a una presión dentro del margen de 0 a 105 kg/cm².

3ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivin

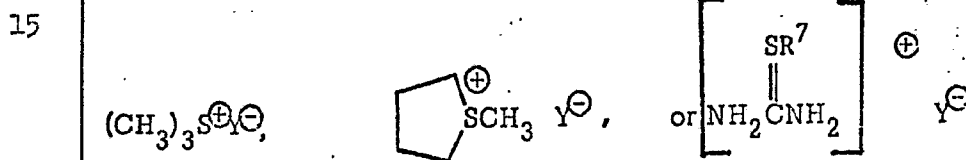
1 dicación 1ª, efectuado a una temperatura dentro del margen de aproximadamente 130°C a 220°C.

4ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual el disolvente del cloruro de metilo es dicloruro de dimetilestano.

5 5ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual Y se selecciona del grupo consistente en:

10 Cl^{-1} , Br^{-1} , I^{-1} , SnCl_3^{-1} , SnBr_3^{-1} , SnI_3^{-1} , SnCl_5^{-1} , SnCl_6^{-2} ,
 SnBr_5^{-1} , SnBr_6^{-2} , SnI_5^{-1} , y SnI_6^{-2} .

6ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual la sal catalítica de sulfonio o de isotiuronio se selecciona del grupo consistente en:



20 donde Y es Cl, Br ó I, y R^7 es CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9 o C_6H_5 .

7ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual la sal catalítica de sulfonio se prepara en la mezcla de reacción, poniendo en contacto cloruro de metilo con sulfuro de dimetilo o tetrahidrotiofeno.

8ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual el disolvente es dicloruro de dimetilestano.

9ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,

1 en el cual el disolvente líquido es cloruro de metilo condensado y la presión de reacción es superior a la atmosférica.

10^a.--"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION CATALITICA DE DICLORURO DE DIMETILESTAÑO".

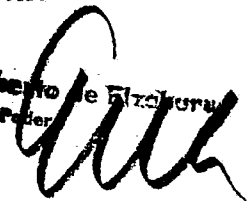
5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18. ABR. 1979

P.A.

Ministerio de Hacienda
Por Poder



10

15

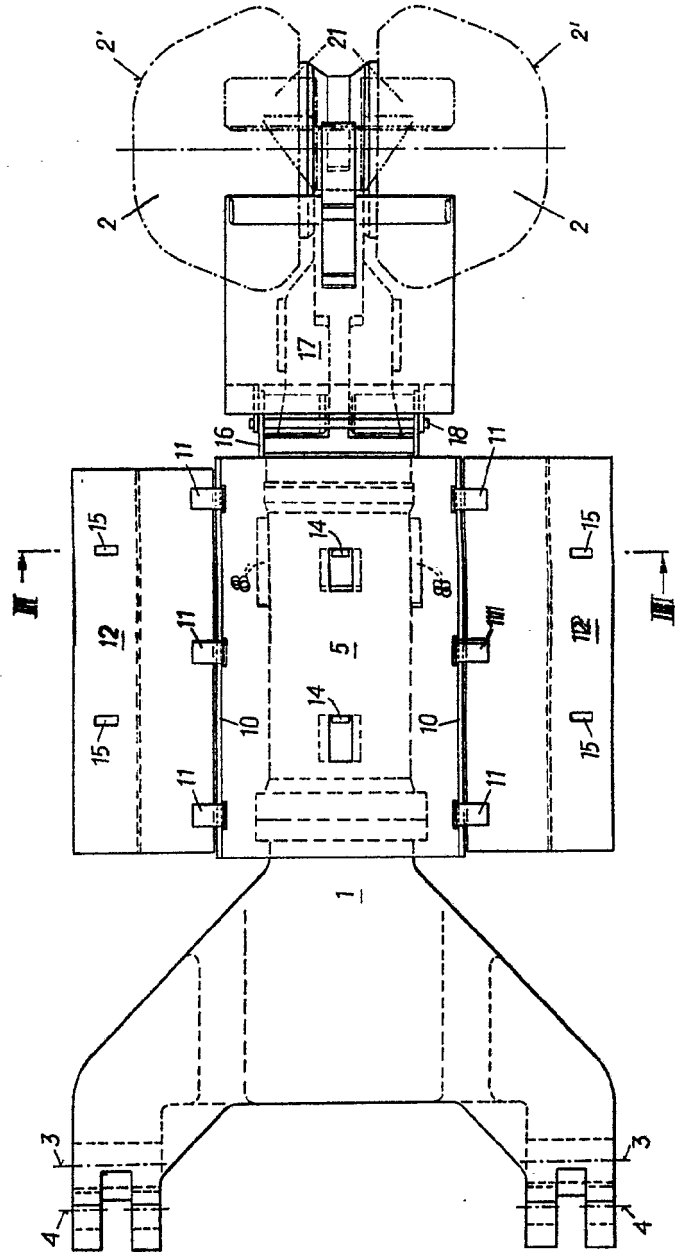
20

25

30

CR. 11048

FIG. 2



Alberto E. Sabur
Per Fede

FIG. 2

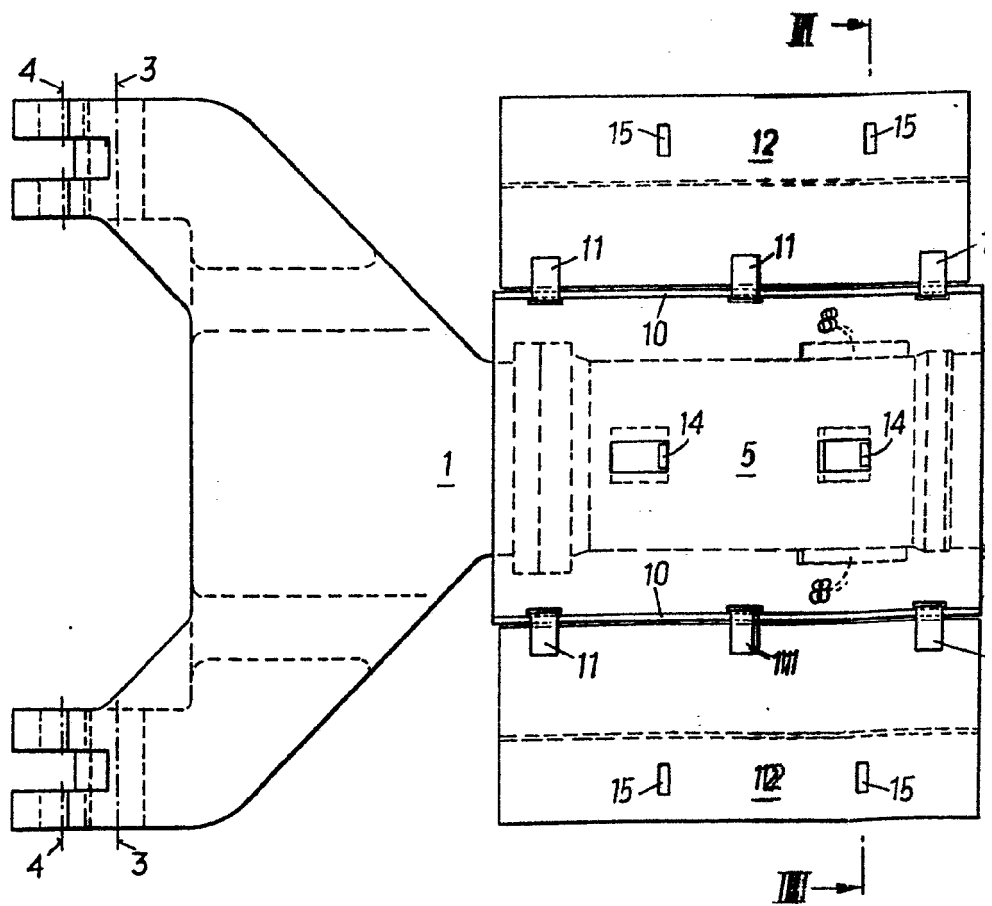
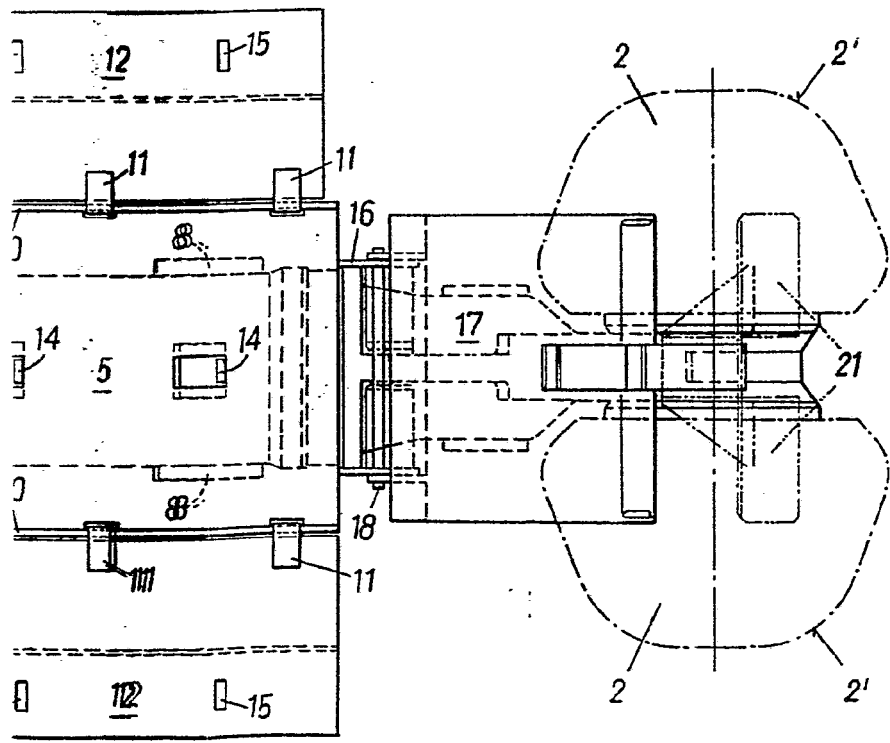


FIG. 2

III →



III →

Alberto de Elabun
Por Poder,
Alberto de Elabun

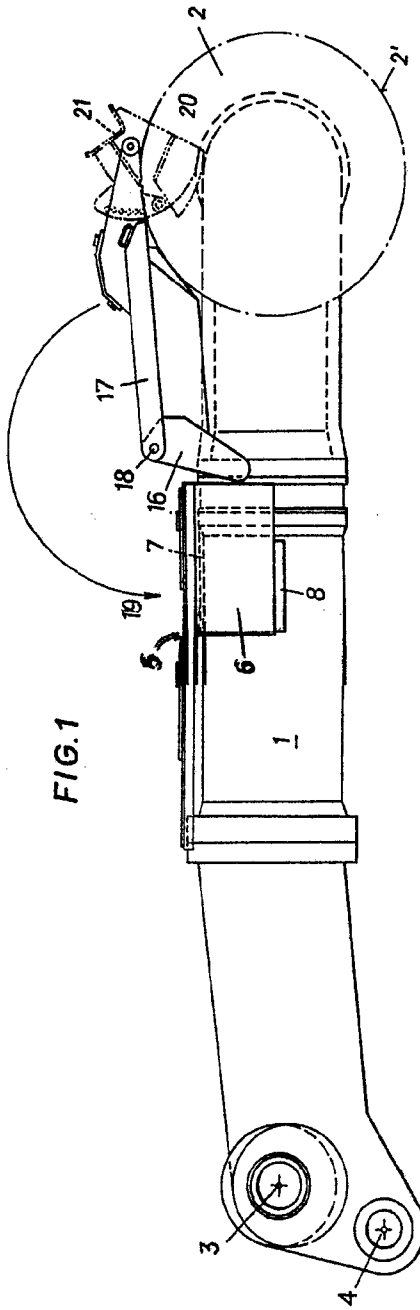


FIG. 1

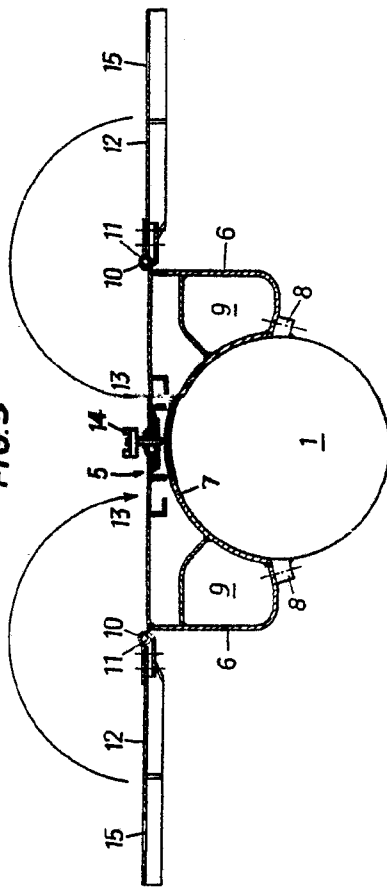
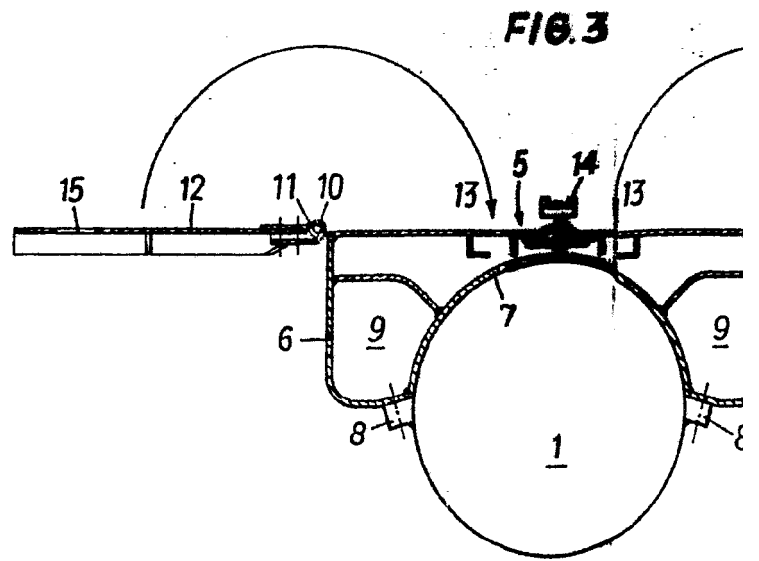
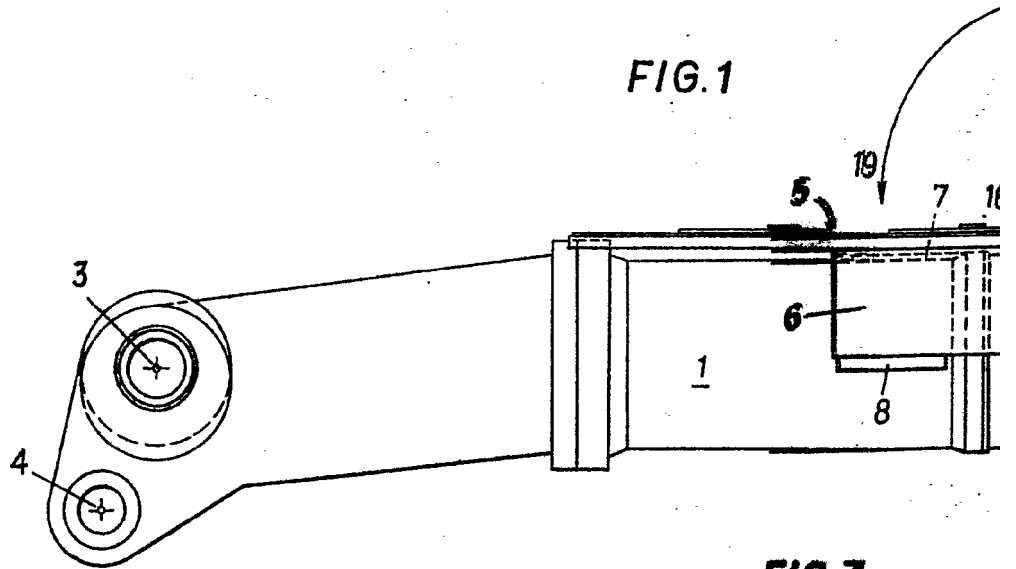


FIG. 3

Alberto Rizzoli
Per. Post.



68546

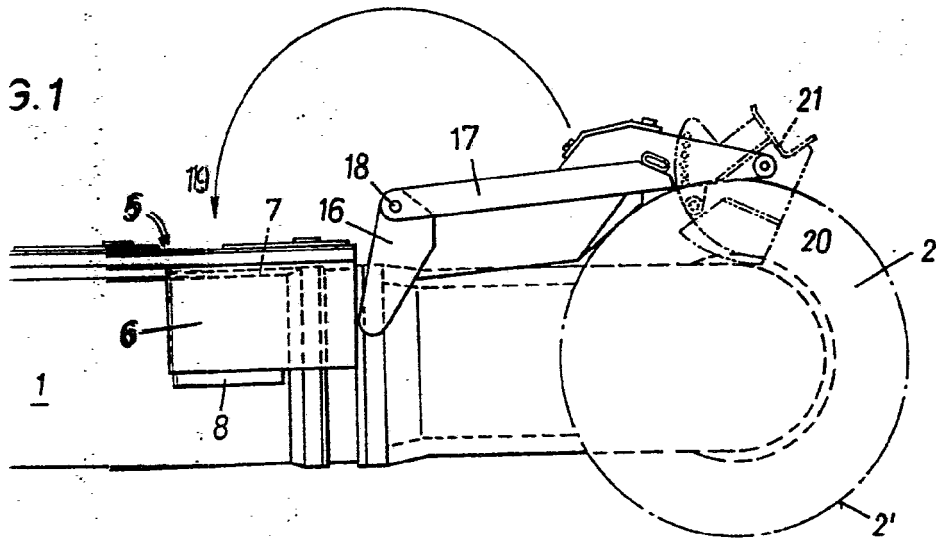
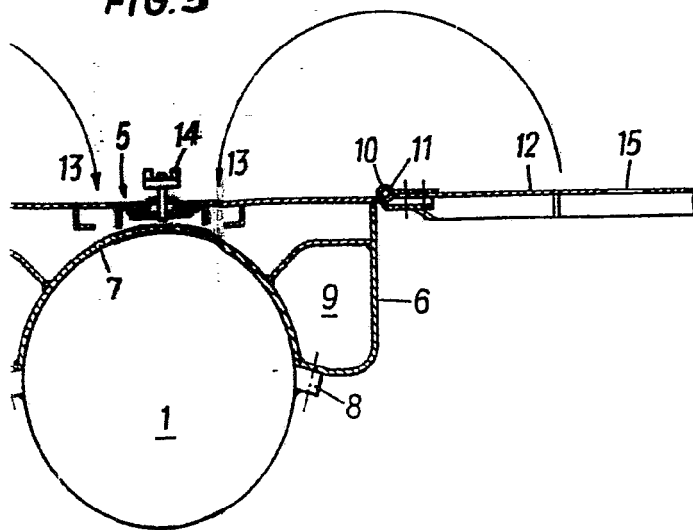


FIG. 3



Alberto de Elzaburo
Por Poder.