

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlášené 25 03 81
(21) (PV 2151-81)

(40) Zverejnené 28 05 82

(45) Vydané 15 06 84

218093
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 F 7/22

(75) Autor vynálezu KIZLINK JURAJ ing. CSc., RATTAY VLADIMÍR ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob izolácie butylciničitých zlúčenín z alkylácie cínu alebo chloridu ciničitého

Vynález rieši spôsob izolácie butylciničitých zlúčenín z alkylácie cínu alebo chloridu ciničitého s prvotným oddelením tetrabutylcínu v prostredí alkoholu tak, že na zmes ostatných butylciničitých zlúčenín z alkylácie sa pôsobí alkalickými soľami kyseliny octovej. Získané acetáty sa delia ďalej destilačne tak, že zo zmesi sa oddelí dibutylcínacetát a v destilačnom zvyšku zostane tributylcínacetát.

Vynález sa týka spôsobu izolácie butylciničitých zlúčenín z alkylácie cínu alebo chloridu ciničitého.

Pri príprave butylcínchloridov alkyláciou cínu alebo chloridu ciničitého vzniká zmes produktov ako sú butylcíntrichlorid, dibutylcínchlorid, tributylcínchlorid prípadne i tetrabutylcín. Tieto produkty sa obvykle delia vákuovou destiláciou, pričom sa však nedosiahne dobré rozdelenie pre relatívne blízke hodnoty teplôt varu produktov.

Vhodným spôsobom delenia je tu delenie pomocou komplexov s amoniakom alebo anilínom (nizozemský patent č. 107 266 a 109 491, Nemecký patent č. 1 234 722) alebo pomocou hydrolýzy s použitím alkalických hydroxidov a prísady polárnych organických rozpúšťadiel. Na hydrolýzu sa používajú činidlá ako hydroxid sodný, draselný, amonný alebo vápenatý a to pri teplote 20 až 100 °C počas 0,5 až 3 hodín v prebytku, aby nevznikali produkty čiastočnej hydrolýzy, ktoré zhoršujú delenie organocínov. Získané produkty ako dibutylcínoxid a bis(tributylcín)-oxid slúžia ako medziprodukty pre prípravu dibutylciničitých stabilizátorov pre PVC alebo tributylciničitých biocídov.

Tieto nevýhody sú odstránené pri spôsobe izolácie butylciničitých zlúčenín z alkylácie cínu alebo chloridu ciničitého s prvotným oddelením tetrabutylcínu v prostredí alkoholu podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že na zmes ostatných butylciničitých zlúčenín po oddelení tetrabutylcínu sa pôsobí alkalickými soľami kyseliny octovej a získané acetáty sa delia destilačne tak, že zo zmesi sa destiláciou oddelí dibutylcínacetát a v destilačnom zvyšku zostane tributylcínacetát.

Destiláciou získaný dibutylcínacetát je možné použiť na prípravu dibutylciničitých sírnych stabilizátorov reakciou s esterami merkaptokarboxylových kyselín (Dos. č. 1 905 898) a destilačný zvyšok tributylcínacetát je prakticky hotový biocíd.

Spôsob izolácie organociničitých halogenidov podľa vynálezu je založený na relatívne značnej rozdielnosti teploty varu príslušných butylciničitých acetátov získaných z reakčnej zmesi butylcínchloridov s alkalickými soľami kyseliny octovej. Ďalej je uvedená tabuľka fyzikálnych konštánt butylciničitých zlúčenín.

Fyzikálna konštanty butylciničitých zlúčenín

zlúčenina	mól. hmotn.	d_4^{20}	n_D^{20}	t. t. °C	°C/a	t. v. °C/b	°C/c
Bu-Sn(OAc) ₃	352,91	1,4740	1,4760	46	273 r	158	140
Bu ₂ Sn(OAc) ₂	351,01	1,3120	1,4706	10	280	145	128
Bu ₃ Sn(OAc)	349,08	1,2710	1,4832	85	—	—	200 r
Bu ₄ Sn	347,16	1,0500	1,4727	-13	285	147	130

OAc = CH₃COO —, a = 101 kPa, b = 1,33 kPa, c = 0,66 kPa, r = rozklad

Výhodou spôsobu izolácie podľa vynálezu je to, že je možné ju použiť i v prípade veľkého obsahu tributylcínmonochloridu, pričom v tomto prípade sa po oddestilovaní predných podielov získa prevažná časť organocínov ako tributylcínacetát vo zvyšku.

Predmet vynálezu je popísaný v nasledujúcich príkladoch prevedenia.

Príklad 1

100 g alkylačnej zmesi s obsahom 1 % butylcíntrichloridu, 36 % dibutylcínchloridu 20 % tributylcínchloridu a 7 % tetrabutylcínu sa rozmiešalo v 300 g 96 %-ného etylalkoholu s prísadou 1 g oxoetylovaných mastných alkoholov C₁₂–C₁₈ a v deličke sa oddelil tetrabutylcín, ktorý sa premyl etylalkoholom a po vysušení sa získalo 5 g tetrabutylcínu (71,5 %). K etylalkoholickému roztoku butylcínchloridov sa pridalo 40 g octanu draselného v 60 cm³ vody, čím sa získal asi 80 %-ný vodný roztok etylalkoholu a zmes sa ponechala miešať pri 70 až 75 °C 2 hodiny. Potom sa ochladila a etylalkohol sa spolu s vodou od-

destiloval za norm. tlaku. Zvyšok sa destiloval za vákua a získalo sa 38 g dibutylcínacetátu s t. v. 143 až 147 °C (1,33 kPa/90,2 %), destilačný zvyšok sa prekryštalizoval z petroleteru a získalo sa 16 g tributylcínacetátu s t. t. 78 °C (76,4 %), ktorý je možné použiť ako biocíd.

Príklad 2

100 g alkylačnej zmesi s obsahom 77 % dibutylcínchloridu a 13 % tributylcínchloridu sa rozmiešalo v 300 g 96 %-ného etylalkoholu s prísadou 1 g 2-dodecoxyetanolu. K roztoku sa pridalo 100 g octanu sodného trihydrátu v 100 cm³ vody a zmes sa refluxovala pri teplote 78 až 80 °C 2 hodiny. Potom sa etylalkohol s časťou vody oddestiloval za norm. tlaku a zvyšok sa extrahoval dva razy so 100 cm³ octanu etylnatého. Z extraktu sa po oddestilovaní octanu etylnatého destiláciou za vákua získalo 80 g dibutylcínacetátu ako frakcia s t. v. 126 až 130 °C (0,66 kPa/90 %). Destilačný zvyšok sa prekryštalizoval z petroleteru a získalo sa 10 g tributylcínacetátu

s t. t. 76 °C (71,5 %), ktorý je možné použiť ako biocíd.

Tetrabutylcín je potrebné v oboch prípadoch (príklad 1 aj 2) na začiatku procesu od-

strániť, pretože ho potom už prakticky nie je možné destilačne oddeliť od dibutylcínacetátu.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob izolácie butylcínových zlúčenín z alkylácie cínu alebo chloridu cínitého s prvotným oddelením tetrabutylcínu v prostredí alkoholu vyznačujúci sa tým, že na zmes ostatných butylcínových zlúčenín po

oddelení tetrabutylcínu sa pôsobí alkalickými soľami kyseliny octovej a získané acetáty sa delia destilačne tak, že zo zmesi sa oddelí dibutylcínacetát a v destilačnom zvyšku zostane tributylcínacetát.