



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

210368

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 F 7/22

(22) Prihlášené 16 07 80
(21) (PV 5026-80)

(40) Zverejnené 30 04 81

(45) Vydané 15 07 83

(75)
Autor vynálezu

KIZLINK JURAJ ing., RATTAY VLADIMÍR ing., BRATISLAVA
a HUDECOVÁ VIERA ing., PÍEŠŤANY

(54) Spôsob prípravy alkylcínchloridov

Vynález spadá do odboru organickej technológie. Rieši spôsob prípravy alkylcínchloridov alkylchloridmi z n- alebo izoalkylchloridov za prítomnosti katalyzátora, ktorými je 2,0 až 3,0 2-alkoxymerkptoacetátu alebo 2-alkoxyetyl-3-merkptopropionátu s 1 až 4 uhlíkovými atómami v alkoxylovej skupine alebo 0,1 až 0,3 mólu zmesi zlučnej z 1 dielu týchto látok s 1 dielom terciárneho amínu s počtom 2 až 6 atómov uhlíka v alkyle, 6 až 8 uhlíkovými atómami v aryle, 6 až 10 atómami uhlíka v cykloalkyle.

Ďalej je k reakcii potrebná prítomnosť aktivátora, ktorým je 0,05 až 0,1 alkyljodid s 3 až 8 uhlíkovými atómami v molekule alebo lítium halogenid, kde halogénom je chlór, bróm alebo jód, pričom sú množstvá katalyzátora i aktivátora vzťahnuté na 1 gram atómu cínu a reakcia prebieha v uzavretom priestore opatrenom miešadlom o počte otáčok 800 až 1 000 min⁻¹.

Vynález sa týka spôsobu prípravy alkylcínchloridov alkyláciou kovového cínu alkylchloridmi za použitia katalyzátorov, ako sú 2-alkoxyetylmerkaptacetáty alebo 2-alkoxyetyl-3-merkaptopropionáty alebo kombinácia týchto látok s terciárnymi amínmi a v prítomnosti aktivátorov zo skupiny alkyljodidov alebo lítium halogenidov.

Popísaná je alkylácia kovového cínu alkylchloridmi všeobecného vzorca $R-Cl$, kde R je alkyl s počtom uhlíkových atómov 3 až 8 za katalýzy terciárnymi amínmi a s použitím aktivátorov cínu obsahujúcich jód, ktorá vedie ku vzniku reakčného produktu obsahujúceho zmes alkylcínchloridov všeobecného vzorca R_mSn-Cl_n , kde $m = 1$ až 3 a $n = 1$ až 3, pričom $m + n = 4$.

Reakcia prebieha v tlakovom zariadení s dobrým miešaním, kde pri reakčných teplotách 60 až 130 °C a dlhšej reakčnej dobe prevláda v zmesi alkylcínchloridov trialkylcínchlorid, pri reakčných teplotách 80 až 160 °C a kratšej reakčnej dobe prevláda v zmesi alkylcínchloridov najviac žiadaný dialkylcínchlorid.

Jeho obsah priaznivo ovplyvňuje aj prísada kokatalyzátora zo skupiny 2-alkoxyesterov kyseliny merkaptocetovej alebo 3-merkaptocetovej. Alkylcínchloridy, ktoré sú v reakčnej zmesi prítomné ako adukty s amínmi, sa z reakčnej zmesi uvoľňujú vodným roztokom kyseliny soľnej, extrahujú sa a jednotlivé alkylcínchloridy sa delia obvykle vákuovou destiláciou. Pri teplote nad 100 °C vzniká značné množstvo príslušného 1-buténu. Nevýhodou tohoto postupu je to, že nezreagovaný cín je pre ďalšiu alkyláciu nereaktívny.

Tento nedostatok odstraňuje vynález popisujúci spôsob prípravy alkylcínchloridov všeobecného vzorca R_mSn-Cl_n kde R = alkyl s 3 až 8 uhlíkovými atómami, $m = 1$ až 3 a $n = 1$ až 3, $m + n = 4$ alkyláciou cínu alkylchloridmi za prítomnosti katalyzátora a aktivátora vyznačený tým, že sa na 2,0 až 3,0 móly n - alebo izoalkylchloridu s 3 až 8 uhlíkovými atómami pôsobí 1 gramatóm cínu za prítomnosti 0,1 až 0,3 mólu katalyzátora tvoreného 2-alkoxyetylmerkaptacetatom alebo 2-alkoxyetyl-3-merkaptopropionátom vždy s 1 až 4 uhlíkovými atómami v alkoxylovej skupine vzťahnutej na 1 gramatóm cínu alebo v prítomnosti 0,1 až 0,3 mólu katalyzátora zloženého z 1 dielu 2-alkoxyetylmerkaptacetátu alebo 2-alkoxyetyl-3-merkaptopropionátu s vždy 1 až 4 uhlíkovými atómami v alkoxylovej skupine a z 1 dielu terciárneho amínu s 2 až 6 uhlíkovými atómami v alkyle, s 6 uhlíkovými atómami v aryle a 6 až 8 uhlíkovými atómami v cykloalkyle terciárneho amínu a ďalej za prítomnosti 0,05 až 0,1 mólu aktivátora tvoreného alkyljodidom s 3 až 8 uhlíkovými atómami v molekule vzťahnutej na 1 gramatóm cínu alebo 0,05 až 0,3 mólu aktivátora tvoreného lítium halogenidom, kde halogénom je chlór, bróm, jód vzťahnutý na 1 gramatóm cínu v uzavretom priestore opatrenom miešadlom o počte otáčok 800 až 1 000.min⁻¹ pri teplotách 130 až 180 °C počas 2 až 8 hodín.

Výhodou popísaného spôsobu alkylácie je to, že zvolenými podmienkami reakcie možno alkyláciu viesť k vysokej selektivitě prípravy želaného dibutylcínchloridu a tributylcínchloridu, pričom pre zvýšenie selektivity nie je výhodné viesť alkyláciu do 100% konverzie cínu. Do reakcie vložený nezreagovaný cín je aktívny a dá sa použiť po pridaní čerstvého cínu pre ďalšie alkylácie.

Predmet vynálezu je popísaný v príkladoch prevedenia.

P r í k l a d 1

Do nerezového autoklávu s vrtuľovým miešadlom a elektrickým ohrevom s regulátorom sa navážilo 92,6 g /1 mol/ suchého destilovaného butylchloridu, 18,5 g /0,1 mol/ tributylamínu, 8,2 g /0,05 mol/ 2-etoxyetylmerkaptacetátu, 3,7 g /0,02 mol/ butyljodidu a 40 g /0,33 gramatóm/ práškoveho cínu.

Práškový cín sa prečistil dvakrát pretrepaním s 10% roztokom NaOH, premytím vodou, dvakrát pretrepaním s metanolom a vysušením horúcim vzduchom. Reakčná zmes sa za miešania pri počte otáčok 1 000 ± 50 min⁻¹ udržiavala pri teplote 160 °C počas 6 hodín, tlak v autokláve

dosiahol asi 1 MPa. Reakčná zmes z autoklávu sa v dieliacom lieviku zriedila roztokom 30 až 50 cm³ koncentrovanej kyseliny soľnej /37% v 200 cm³ vody a po pretrepaní sa trikrát extrahovala po 100 cm³ éteru, prípadne i benzénu. Po vysušení sušiacim činidlom, ako je CaCl₂, Na₂SO₄, sa éter oddestiloval. Destilačný zvyšok sa zväžil a podrobil chromatografickej analýze na plynovom chromatografe. [Podmienky: 10 % OV - 17 na Chromatone N.AW-DMSC /0,1-0,125 mm/, dĺžka kolón 600 mm, priemer 4/6, teplota dávkovača 250 °C, teplota kolón 0 až 150 °C s gradientom 10 °C/min., nosný plyn dusík 30 cm³.min⁻¹, ako vnútorný štandard sa použil difenyl-oxid].

Jednotlivé produkty sa získali vákuovou destiláciou, fyzikálne konštanty butylcínchloridov sú uvedené v tabuľke 1.

T a b u l k a 1

Látka	molekulová hmotnosť	hustota pri /°C/	t. t. /°C/	teplota varu /°C/ pri 1,3 kPa	0,1 kPa
butylcín-trichlorid	282,17	1,70 ²⁰	-63	95	225
dibutylcín-dichlorid	303,83	1,36 ⁵⁰	40 až 42	140	280
tributylcín-chlorid	325,50	1,21 ²⁰	-15	155	300
tetrabutylcín	347,16	1,05 ²⁰	-13	145	285

Zo získaných 105 g zmesi s obsahom 3,0 hmotnostných % butylcíntrichloridu, 23,3 hmotnostných % dibutylcín-dichloridu a 16,8 hmotnostných % tributylcínchloridu sa vákuovou destiláciou získalo 3,0 g butylcíntrichloridu, 23 g butylcín-dichloridu, 15,0 g tributylcínchloridu a 60 g destilačného zvyšku. Konverzia cínu bola 100%-ná. Výťažok dibutylcín-dichloridu a tributylcínchloridu počítaný na cín bol 36,2%-ný.

P r í k l a d 2

Do zariadenia ako v príklade 1 sa navážilo 92,6 g /1 mol/ butylchloridu, 9,3 g /0,05 mol/ tributylamínu, 8,2 g /0,05 mol/ 2-etoxymerkaptoacetátu, 3,7 g /0,02 mol/ butyljodidu a 40 g /0,33 gramatôm/ cínu, reakčná teplota bola 160 °C a čas reakcie bol 6 hodín. Ďalej sa postupovalo ako v príklade 1 a získalo sa 104 g zmesi s obsahom 19,71 hmotnostných % dibutylcín-dichloridu a 15,53 hmotnostných % tributylcínchloridu. Konverzia cínu bola 100%-ná a selektivita prípravy dibutylcín-dichloridu a tributylcínchloridu bola 0,34.

P r í k l a d 3

Postupovalo sa ako v príklade 1, s navážkami ako v príklade 2 s tým rozdielom, že množstvo tributylamínu sa nahradilo 7,9 g /0,05 mol/ benzyldimetylamínu. Reakčná teplota bola 160 °C a čas reakcie bol 6 hodín. Analogickým spôsobom ako v príklade 1 sa získalo 62 g zmesi produktov s obsahom 39,6 hmotnostných % dibutylcín-dichloridu a 10,74 hmotnostných % tributylcínchloridu. Konverzia cínu bola 100%-ná a selektivita prípravy týchto dvoch derivátov bola 0,30.

P r í k l a d 4

Postupovalo sa ako v príklade 1 s tým, že sa použila reakčná zmes zložená z 92,6 g /1 mol/ butylchloridu, 8,2 g /0,05 mol/ 2-etoxyetylmerkaptoacetátu, 10,5 g /0,05 mol/ LiCl, 3,7 g /0,02 mol/ butyljodidu a 40 g /0,33 gramatôm/ cínu. Reakčná teplota bola 160 °C a čas reakcie 6 hodín, spôsobom ako v príklade 1 sa získalo 84 g zmesi produktov s obsahom 2,6 hmotnostných %

butylcíntrichloridu, 31,62 hmotnostných % dibutylcín dichloridu a 11,62 hmotnostných % tributylcínchloridu. Konverzia cínu bola 100%-ná a selektivita prípravy dibutylcín dichloridu a tributylcínchloridu bola 0,35.

P r í k l a d 5

Postupovalo sa ako v príklade 1, s navážkami ako v príklade 2. Reakčná teplota bola 180 °C, reakčná doba 4 hodiny a ku koncu alkylácie bol tlak 1,8 MPa. Analogickým spôsobom ako v príklade 1 sa získalo 100 g zmesi produktov s obsahom 26,8 hmotnostných % dibutylcín dichloridu a 16,6 hmotnostných % tributylcínchloridu. Konverzia cínu bola 100%-ná a selektivita prípravy uvedených derivátov bola 0,43.

P r í k l a d 6

Postupovalo sa ako v príklade 1, s tým, že sa použila reakčná zmes zložená z 46,3 g /0,5 mol/ izo-butylchloridu, 4,65 g /0,025 mol/ tributylamínu, 4,3 g 0,025 mol/ 2-butoxyetylmerkaptoacetátu, 1,85 g /0,01 mol/ butyljodidu a 20 g /0,165 gramatôm/ cínu. Reakčná teplota bola 160 °C a doba reakcie 6 hodín. Spôsobom ako v príklade 1 sa získalo 22,3 g zmesi produktov s obsahom 41,3 hmotnostných % dibutylcín dichloridu a 30,2 hmotnostných % tributylcínchloridu. Nezreagovaného cínu bolo 8,0 g, čo predstavuje 60%-nú konverziu cínu. Selektivita prípravy dibutylcín dichloridu a tributylcínchloridu je 0,85.

P r í k l a d 7

Postupovalo sa ako v príklade 1 s tým, že sa použila reakčná zmes zložená zo 46,3 g /0,5 mol/ butylchloridu, 4,65 g /0,025 mol/ tributylamínu, 4,1 g /0,025 mol/ 2-etoxymerkaptoacetátu, 1,85 g /0,01 mol/ butyljodidu a 20 g /0,165 gramtôm/ cínu, reakčná teplota bola 170 °C a reakčný čas 3 hodiny. Podobným spôsobom ako v príklade 1 sa získalo 23,0 g zmesi produktov s obsahom 36,45 hmotnostných % dibutylcín dichloridu a 21,0 hmotnostných % tributylcínchloridu. 8,8 g cínu nezreagovalo čo predstavuje 56%-nú konverziu cínu, selektivita prípravy dibutylcín dichloridu a tributylcínchloridu je 0,79.

Ku 8,8 g nezreagovaného cínu, premytého butylchloridom sa po vysušení pridalo 11,2 g čerstvého cínu /spolu 0,165 gramatôm/. Ostatné reakčné zložky boli pridané ako v pokuse 6 a reakčná zmes sa spracovala ako v príklade 1. Spôsobom ako v príklade 1 sa získalo 30,3 g zmesi produktov s obsahom 34,2 hmotnostných % dibutylcín dichloridu a 19,3 hmotnostných % tributylcínchloridu. Nezreagovaného cínu bolo 6,6 g, čo predstavuje 67%-nú konverziu cínu. Selektivita prípravy dibutylcín dichloridu a tributylcínchloridu bola 0,68.

Ku 6,6 g nezreagovaného cínu sa tak isto ako predtým doplnil čerstvý cín a všetky ostatné látky v rovnakých navážkach ako v príklade 6 a reakčná zmes sa spracovala za rovnakých podmienok. Spôsobom ako v príklade 1 sa získalo 33,5 g zmesi produktov s obsahom 33,3 hmotnostných % dibutylcín dichloridu a 15,8 hmotnostných % tributylcínchloridu. 6,6 g cínu nezreagovalo, čo predstavuje pri 70%-nej konverzii cínu pre dibutylcín dichlorid a tributylcínchlorid selektivitu 0,65.

P r í k l a d 8

Postupovalo sa ako v príklade 1 s tým, že sa použila reakčná zmes zložená zo 74,4 g /0,5 mol/ oktylchloridu, 4,65 g /0,025 mol/ tributylamínu, 8,9 g /0,05 mol/ 2-etoxyetyl-3-merkaptopropionátu, 1,85 g /0,01 mol/ butyljodidu, 5,25 g /0,025 mol/ chloridu lítneho a 20 g /0,156 gramatôm/ cínu. Reakčná teplota bola 180 °C a reakčný čas 6 hodín. Analogickým spôsobom ako v príklade 1 sa získalo 54,8 g zmesi produktov s obsahom 6,6 hmotnostných % oktylcíntrichloridu, 25,8 hmotnostných % dioktylcín dichloridu a 19,7 hmotnostných % trioktylcínchloridu. Nezreagovaného cínu bolo 0,8 g, čo predstavuje 96%-nú konverziu cínu. Selektivita prípravy dioktylcín dichloridu a trioktylcínchloridu je 0,35.

Spôsob prípravy podľa vynálezu je možné použiť pri príprave organocínčitých zlúčenín, patriacich k dôležitým stabilizátorom polyvinylchloridu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy alkylcínchloridov všeobecného vzorca R_mSnCl_n kde R = alkyl s 3 až 8 uhlíkovými atómami $m = 1$ až 3 a $n = 1$ až 3 a $m + n = 4$, alkyláciou cínu alkylchloridmi za prítomnosti katalyzátora a aktivátora, vyznačený tým, že sa na 2,0 až 3,0 móly n- alebo izoalkylchloridu s 3 až 8 uhlíkovými atómami pôsobí 1 gramatómami cínu za prítomnosti 0,1 až 0,3 mólu katalyzátora tvoreného 2-alkoxyetylmerkaptacetónom alebo 2-alkoxyetyl-3-merkaptopropionátom vždy s 1 až 4 uhlíkovými atómami v alkoxylovej skupine, vzťahnutej na 1 gramatóm cínu, alebo v prítomnosti 0,1 až 0,3 mólu katalyzátora zloženého z 1 dielu 2-alkoxyetylmerkaptacetátu alebo 2-alkoxyetyl-3-merkaptopropionátu s vždy 1 až 4 uhlíkovými atómami v alkoxylovej skupine a z 1 dielu terciárneho amínu s 2 až 6 uhlíkovými atómami v alkyle, s 6 uhlíkovými atómami v aryle a 6 až 8 uhlíkovými atómami v cykloalkyle terciárneho amínu a ďalej za prítomnosti 0,05 až 0,1 mólu aktivátora tvoreného alkyljodidom s 3 až 8 uhlíkovými atómami v molekule vzťahnutej na 1 gramatóm cínu alebo 0,05 až 0,3 mólu aktivátora tvoreného lítium halogenidom, kde halogénom je chlór, bróm, jód vzťahnutý na 1 gramatóm cínu v uzavretom priestore opatrenom miešadlom o počte otáčok 800 až 1 000 min^{-1} pri teplotách 130 až 180 °C počas 2 až 8 hodín.