



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 245 434 A1

4(51) C 07 F 7/22

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F / 285 761 7

(22) 31.12.85

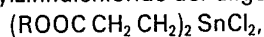
(44) 06.05.87

(71) VEB Chemiewerk Greiz-Dölau, 6600 Greiz-Dölau, Liebigstraße 7, DD

(72) Menzel, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Kaufhold, Johannes, Dipl.-Chem.; Hoffmann, Bernd, Dipl.-Chem.; Hopp, Alfred, Dipl.-Chem.; Hopp, Barbara; Horn, Volker, Dr. Dipl.-Chem.; Hupfer, Irmgard, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung reiner Diesteralkylzinndichloride

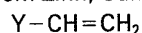
(57) Die Erfindung betrifft ein auf Direktumsetzung von metallischem Zinn basierendes Verfahren zur Herstellung von Diesteralkylzinndichloriden, welche wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung hocheffektiver PVC-Thermostabilisatoren, Biozide und Polyurethankatalysatoren darstellen. Ziel- und Aufgabenstellung der Erfindung bestehen darin, durch Veränderung chemisch-technologischer Parameter im Herstellungsverfahren Diesteralkylzinndichloride der allgemeinen Formel



wobei

R ein C₁-C₁₂-Alkylrest

bedeutet, in hoher Reinheit bereitzustellen. Erfindungsgemäß werden Diesteralkylzinndichloride obiger Formel entsprechend der Zielstellung erhalten, wenn im Anschluß an die in bekannter Weise durchgeführte Umsetzung von metallischem Zinn, Salzsäure und einem aktivierten Olefin der allgemeinen Formel



mit

Y=COOH, CN, COOR'

und

R'=C₁-C₃-Alkyl

die Reaktionslösung eingeengt und die Säurekonzentration der Lösung durch Zugabe konzentrierter Salzsäure so erhöht wird, daß die Verbindung Bis-(2-carboxyethyl)-zinndichlorid aus dieser ausfällt.

Bis-(2-carboxyethyl)-zinndichlorid kann in reiner Form isoliert und mit Alkohol zu Diesteralkylzinndichlorid umgesetzt werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Diesteralkylzinndichloriden der allgemeinen Formel

$$(R \text{ OOC CH}_2 \text{ CH}_2)_2 \text{ SnCl}_2$$

wobei

R ein C₁-C₁₂-Alkylrest

darstellt,

durch Reaktion von metallischem Zinn mit einem aktivierten Olefin der allgemeinen Formel

$Y - \text{CH} = \text{CH}_2$,

wobei

Y = COOH, CN oder COOR'

und

R' = C₁-C₃-Alkyl

bedeutet und Salzsäure, **gekennzeichnet dadurch**, daß nach beendeter Umsetzung der Reaktionspartner die Reaktionslösung eingeeengt, die Säurekonzentration des Reaktionsgemisches durch Zugabe konzentrierter Salzsäure erhöht, erforderlichenfalls verseift und das beim Abkühlen der Reaktionslösung ausfallende Bis-(2-carboxyethyl)-zinndichlorid isoliert und in bekannter Weise mit Alkohol zu Diesteralkylzinndichlorid umgesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung reiner Diesteralkylzinndichloride durch Direktalkylierung von metallischem Zinn.

Die Diesteralkylzinndichloride dienen vornehmlich als Ausgangsprodukte zur Herstellung hocheffektiver PVC-Thermostabilisatoren, Biozide und Katalysatoren zur Polyurethanherstellung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß durch Umsetzung von Zinn, Chlorwasserstoff und aktivierten Olefinen Diesteralkylzinndichloride synthetisiert werden können.

Der DD-EB 125550 liegt beispielsweise ein derartiges Verfahren zugrunde.

Der generelle Nachteil der dort beschriebenen Verfahrensweise besteht darin, daß Reaktionsgemische erhalten werden, welche für spezifische Anwendungsgebiete aufgrund vorhandener Nebenprodukte nicht geeignet sind. Zwar versucht man, durch Lösungsmittlextraktion einige Nebenprodukte, insbesondere anorganische Zinnverbindungen, abzutrennen, doch ergeben sich durch die Verwendung organischer Lösungsmittel neben einem zusätzlichen apparativen Aufwand arbeits- und brandschutztechnische Probleme. Außerdem sind energieintensive Anlagen zur Rückgewinnung der Lösungsmittel erforderlich.

Des weiteren ist es möglich, durch sehr lange Reaktionszeiten zu hohen Umsätzen und damit zu relativ reinen Endprodukten zu gelangen.

Diese Verfahrensweise ist jedoch unökonomisch. Außerdem ist für ein derartiges Verfahren nur gasförmiger Chlorwasserstoff geeignet. Dessen Anwendung bringt jedoch wiederum arbeitsschutztechnische Probleme mit sich und erfordert einen hohen apparativen Aufwand.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die dem Stand der Technik anhaftenden Mängel, die sich vornehmlich aus der ungenügenden Reinheit der Diesteralkylzinndichloride ergeben, zu beseitigen bzw. weitgehend abzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es demnach, das Syntheseverfahren zur Herstellung von Diesteralkylzinndichloriden durch Veränderung chemisch-technologischer Parameter so zu gestalten, daß vorgenannter Zielstellung entsprochen wird. Erfindungsgemäß werden Diesteralkylzinndichloride der allgemeinen Formel

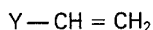
$(\text{ROOC CH}_2 \text{ CH}_2)_2 \text{ SnCl}_2$

wobei

R = C₁-C₁₂-Alkylrest

bedeutet,

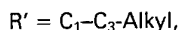
in hoher Reinheit erhalten, wenn im Anschluß an die in bekannter Weise durchgeführte Reaktion von Zinn, Salzsäure und aktiviertem Olefin der allgemeinen Formel



mit



und



die Reaktionslösung eingeengt und die Säurekonzentration der Lösung durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure so erhöht wird, daß die Verbindung Bis-(2-carboxyethyl)-zinndichlorid aus dieser ausfällt. Bis-(2-carboxyethyl)-zinndichlorid kann in reiner Form isoliert und mit Alkohol zu Diesteralkylzinndichlorid umgesetzt werden.

In den Fällen $Y = CN$ und $COOR'$ muß nach Zugabe der Salzsäure noch die vollständige Verseifung der Nitril- bzw. Estergruppen durchgeführt werden. Dies geschieht durch Kochen mit Salzsäure. Durch das Ausfällen von Bis-(2-carboxyethyl)-zinndichlorid ist die Isolierung und Trennung von anorganischen Zinnverbindungen und der Monoalkylzinnverbindung Carboxyethylzintrichlorid möglich. Diese Verbindungen sind im wäßrigen Filtrat gelöst. Da Zinn(II)-chlorid und Carboxyethylzintrichlorid Zwischenprodukte bei der Herstellung von Diesteralkylzinndichlorid darstellen, können diese erneut mit Zinn, Salzsäure und aktiviertem Olefin umgesetzt und in Diesteralkylzinndichlorid überführt werden.

Ausführungsbeispiele

- In einem 750-ml-Sulfierkolben, der mit einem Kühler, einem Rührer, einem Thermometer und einem Tropftrichter ausgestattet ist, werden 59,4 g Zinngranalien und 144,1 g Acrylsäure vorgelegt.

Bei 40°C werden unter Rühren innerhalb von 8 Stunden gleichmäßig 220 g Salzsäure (37%ig) zugetropft. Nachdem das Zinn vollständig reagiert hat, wird der größte Teil der Reaktionssalzsäure abdestilliert. Danach werden dem Ansatz 220 g konzentrierte Salzsäure zugeführt. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten unter Kühlen gerührt. Ein farbloser Feststoff scheidet sich aus der Reaktionslösung ab und wird durch Filtration isoliert. Die analytische Untersuchung ergab, daß es sich um die Verbindung Bis-(2-carboxyethyl)-zinndichlorid handelt. Die Verbindung weist folgende Analysedaten auf (in Klammern berechnete Werte für $Cl_2Sn(CH_2CH_2COOH)_2$):

C: 20,96 (21,46) %; H: 3,32 (3,00) %;

Sn: 34,80 (35,35) %; Cl: 20,73 (21,12) %.

Der Schmelzpunkt liegt bei 159°C, das IR-Spektrum weist bei 1675 cm^{-1} die C = O Absorption und bei 3200 cm^{-1} die OH Absorption aus.

Mittels komplexometrischer Titration wurde festgestellt, daß die Substanz nur mit 0,3% Carboxyethylzintrichlorid und anorganischen Zinnverbindungen verunreinigt ist.

Durch Veresterung von Bis-(2-carboxyethyl)-zinndichlorid mit Methanol wird reines Bis-(2-methoxycarbonylethyl)-zinndichlorid erhalten.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 132°C. Das Produkt weist folgende Analysedaten auf (in Klammern berechnete Werte für $(CH_3OOCCH_2CH_2)_2SnCl_2$):

C: 26,10 (26,41) %; H: 3,95 (3,88) %;

Sn: 32,20 (32,63) %; Cl: 20,15 (19,49) %.
- Man verfährt analog Beispiel 1 und legt in einem 750-ml-Sulfierkolben 59,4 g Zinngranalien und 172 g Acrylsäuremethylester vor. Innerhalb von 3 Stunden werden bei 70°C 220 g Salzsäure (37%ig) zugetropft. Anschließend läßt man bei 70°C nachreagieren, bis das Zinn vollständig umgesetzt ist. Der überschüssige Acrylsäuremethylester und der größte Teil der Reaktionssalzsäure werden anschließend abdestilliert. Der Rückstand wird mit 200 g konzentrierter Salzsäure versetzt und 2 Stunden bei 100°C gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung abgekühlt und 30 Minuten gerührt.

Bis-(2-carboxyethyl)-zinndichlorid fällt als kristalliner Feststoff aus der Reaktionslösung aus und wird abfiltriert. Die Substanz weist folgende Analysedaten auf (in Klammern berechnete Werte für $Cl_2Sn(CH_2CH_2COOH)_2$):

C: 21,40 (21,46) %; H: 3,12 (3,00) %;

Sn: 34,72 (35,35) %; Cl: 20,85 (21,12) %.

Das Produkt enthält nur 0,4% Nebenprodukte der Form von Carboxyethylzintrichlorid und anorganischen Zinnverbindungen.

Die Veresterung des Bis-(2-carboxyethyl)-zinndichlorids mit 2-Ethylhexanol ergibt reines Bis-(2-ethylhexoxycarbonylethyl)-zinndichlorid, welches als gelbes Öl erhalten wird. Die Verbindung weist folgende Analysedaten auf (in Klammern berechnete Werte für $(i-C_8H_{17}OOCCH_2CH_2)_2SnCl_2$):

C: 46,62 (47,17) %; H: 7,38 (7,56) %;

Sn: 20,79 (21,19) %; Cl: 12,34 (12,66) %.
- Man verfährt analog Beispiel 1 und legt in einem 750-ml-Sulfierkolben 59,4 g Zinngranalien und 106 g Acrylnitril vor. Innerhalb von 6 Stunden werden bei 50°C 220 g Salzsäure (37%ig) zugetropft. Nach etwa 7–8 Stunden hat sich das Zinn vollständig umgesetzt. Anschließend werden das überschüssige Acrylnitril und der größte Teil der Reaktionssalzsäure abdestilliert.

Dem Reaktionsansatz werden 220 g konzentrierte Salzsäure zugeführt. Anschließend wird 30 Minuten bei 100°C gerührt. Beim Abkühlen der Reaktionslösung scheidet sich ein Feststoffgemisch ab, welches aus Bis-(2-carboxyethyl)-zinndichlorid und Ammoniumchlorid besteht. Dieses wird abgesaugt und mit 200 g Butanol versetzt. Die butanolische Lösung wird so lange am Wasserabscheider gekocht, bis kein Reaktionswasser mehr abgeschieden wird.

Die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung werden nach beendeter Veresterung durch Vakuumdestillation bis 100°C/2 Torr entfernt. Zur Abtrennung des Ammoniumchlorids wird das erhaltene ölige Produkt filtriert. Es stellt reines Bis-(2-butoxycarbonylethyl)-zinndichlorid dar.

Die Verbindung weist folgende Analysendaten auf (in Klammern berechnete Werte für $(C_4H_9OOCCH_2CH_2)_2SnCl_2$):

C: 37,20 (37,54)%; H: 5,72 (5,85)%;

Sn: 26,12 (26,50)%; Cl: 15,52 (15,83) %.

Die Verbindung enthält 0,3% Nebenprodukte in Form von 2-Butoxycarbonylethylzinntrichlorid und anorganischen Zinnverbindungen.