



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 F

7/22

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

11

621 792

21 Gesuchsnummer: 12972/76

22 Anmeldungsdatum: 13.10.1976

30 Priorität(en): 14.10.1975 US 622374

24 Patent erteilt: 27.02.1981

45 Patentschrift
veröffentlicht: 27.02.1981

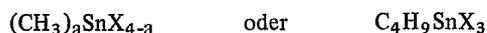
73 Inhaber:
M & T Chemicals Inc., Greenwich/CT (US)

72 Erfinder:
William Albert Larkin, Morristown/NJ (US)
Alfred Stoloff, Livingston/NJ (US)

74 Vertreter:
Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

54 Verfahren zur Isolierung von organischen Zinnhalogeniden.

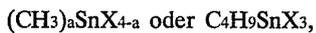
57 Das Verfahren dient zur Isolierung, z.B. zwecks Rückgewinnung, von Verbindungen der Formel



in welcher a 2 oder 3 ist und X Chlor, Brom oder Jod bedeutet, in praktisch reiner Form aus einem wässrigen Medium, das über 55 Gewichtsprozent dieses Halogenides in Form eines in Wasser unlöslichen Komplexes mit Ammoniak oder einem Amin enthält. Hierzu wird das wässrige Medium zunächst mit einem chemisch inerten, wasserlöslichen anorganischen Salz und einer nicht-oxidierenden Mineralsäure zusammengebracht. Die erhaltene Lösung wird sodann erhitzt, um eine Trennung des organischen Zinnhalogenides aus der wässrigen Phase zu bewirken, und das ausgeschiedene Zinnhalogenid isoliert.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Isolierung eines organischen Zinnhalogenides der allgemeinen Formel



in welcher a 2 oder 3 ist und X Chlor, Brom oder Jod bedeutet, in praktisch reiner Form aus einem wässrigen Medium, welches mehr als etwa 55 Gewichtsprozent des organischen Zinnhalogenides in Form eines in Wasser unlöslichen Komplexes mit Ammoniak oder einem Amin enthält, dadurch gekennzeichnet, dass man

(1) dieses wässrige Medium mit (a) einem chemisch inerten wasserlöslichen, anorganischen Salz in genügender Menge um eine Konzentration von zwischen 50 g des Salzes per 100 cm³ Wasser bis zu der einer gesättigten oder übersättigten Lösung des Salzes entsprechenden Konzentration zu erhalten, und (b) einer nicht-oxidierenden Mineralsäure in genügender Menge, um den Komplex vollständig zu zersetzen, zusammenbringt,

(2) die erhaltene Lösung auf eine Temperatur zwischen Zimmertemperatur und dem Siedepunkt der Lösung erhitzt, um eine Trennung des organischen Zinnhalogenids aus der wässrigen Phase zu bewirken, und

(3) das organische Zinnhalogenid isoliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X Chlor ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche anorganische Salz ein Halogenid von Calcium, Zink oder Mangan ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogenid ein Chlorid ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Chlorid Calciumchlorid ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des anorganischen Salzes einer gesättigten Lösung des Salzes in Gegenwart des anorganischen Zinnhalogenides äquivalent ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplex das organische Zinnhalogenid und Ammoniak enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin aus der Gruppe bestehend aus primären, sekundären und tertiären Alkylaminen ausgewählt ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin ein heterocyclisches Amin, z.B. Pyridin ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mineralsäure Salzsäure ist.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Isolierung, z.B. zwecks Rückgewinnung gewisser wasserlöslicher organischer Zinnhalogenide aus wässrigen Lösungen, welche Komplexe dieser organischen Zinnverbindungen mit Ammoniak oder einem Amin enthalten.

Organische Zinnverbindungen der allgemeinen Formel



in welcher jedes R einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, insbesondere einen niederen Alkylrest, X Chlor, Brom oder Jod darstellt und a gleich 1, 2 oder 3 ist, werden als Biozide zur Bekämpfung einer grossen Anzahl unerwünschter Organismen und als zusätzliche Wärmestabilisatoren in halogenhaltigen Polymeren verwendet. Ein Hauptanteil der erzeugten organischen Zinnhalogenide wird als Zwischenprodukt für die

Herstellung von organischen Zinnderivaten verwendet, welche als Katalysatoren, Herbizide, Insektizide, Mikrobenbekämpfungsmittel und zahlreiche andere Anwendungen in der Landwirtschaft, in der Überzugs- und chemischen Industrie nützlich sind. Wenn beispielsweise organische Zinnhalogenide auf erhitzte Glaswaren, wie Flaschen und andere Behälter aufgebracht werden, zersetzen sie sich unter Bildung eines fest haftenden Überzuges aus Stannioxid auf dem Glas. Dies bildet oft den ersten Schritt bei der Herstellung von leitfähigen schützenden oder verzierenden Überzügen auf Glasbehältern.

Organische Zinnhalogenide sind verhältnismässig teuer und können eine beträchtliche Toxizität für Säugetiere aufweisen. Es ist daher im allgemeinen wünschenswert, praktisch alle diese Verbindungen entweder als Produkte oder als nicht umgesetztes Ausgangsmaterial wiederzugewinnen. Diese rückgewonnenen organischen Zinnhalogenide sollten verhältnismässig rein sein.

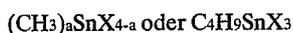
Viele der Niederalkylzinnhalogenide können besonders schwer in reiner Form wiederzugewinnen sein. Diese Verbindungen sind flüchtige, korrosive Flüssigkeiten. Besondere Vorsichtsmassnahmen müssen daher während der Verarbeitung und dem Transport dieser Materialien getroffen werden. Wenn sie in Berührung mit der Haut oder mit den Luftwegen gelangen, sind die schädlichen Wirkungen ähnlich denjenigen von Chlorwasserstoff.

In der chemischen Literatur wird erwähnt, dass organische Zinnhalogenide mit Aminen oder wasserfreiem Ammoniak unter Bildung fester Komplexe reagieren. Diese Komplexe weisen oft die Form feiner, weisser Pulver auf, welche keine der Gefahren hervorrufen, welche mit den freien organischen Zinnhalogeniden verbunden sind. Die Komplexe zersetzen sich rasch in Gegenwart von wässrigen Lösungen von Mineralsäuren, wobei das entsprechende organische Zinnhalogenid entsteht. Während die genannten Komplexe die Rückgewinnung und Verarbeitung von organischen Zinnhalogeniden erleichtern, bleibt das Problem der Isolierung eines wasserlöslichen, organischen Zinnhalogenides aus der wässrigen Lösung einer Mineralsäure, welche zur Zersetzung des entsprechenden Komplexes des Halogenides mit Ammoniak oder einem Amin verwendet wird, bestehen. Eine übliche Methode zur Rückgewinnung wasserlöslicher organischer Zinnhalogenide aus einer wässrigen Lösung besteht in der Destillation, wodurch ein Teil oder das ganze Wasser durch Sieden entfernt wird und ein Rückstand der gewünschten organischen Zinnverbindung verbleibt. Wenn die organische Zinnverbindung in Kombination mit anderen wasserlöslichen organischen Zinnverbindungen zugegen ist, können die Siedepunkte genügend verschieden sein, um eine Trennung der organischen Zinnverbindungen durch fraktionierte Destillation zu erlauben, nachdem das Wasser entfernt ist. Die Destillation kann jedoch nicht ohne beträchtlichen Verlust an Produkt verlaufen, wenn der Siedepunkt des organischen Zinnhalogenides nahe an demjenigen von Wasser liegt oder, wenn sich die organische Zinnverbindung in beträchtlichem Mass zersetzt, wenn sie auf die zur Entfernung des Wassers erforderliche Temperatur erhitzt wird. Selbst wenn die gewünschte Trennung durch Destillation erzielt werden kann, erfordert das Verfahren teure Vorrichtungen und beträchtliche Mengen an Energie in Form von Wärme. Ausserdem kann die gewonnene organische Zinnverbindung eine weitere Verarbeitung erfordern, um den gewünschten Grad an Reinheit zu erreichen. Organische Zinnhalogenide, welche oberhalb der Zimmertemperatur schmelzen, können oft durch Umkristallisation gereinigt werden, doch erfordert dies einen zusätzlichen Verfahrensschritt und die Anwendung organischer Lösungsmittel. Da zahlreiche organische Lösungsmittel brennbar und/oder flüchtig sind, stellen sie eine Gefahr für die Sicherheit und die Gesundheit des Personals dar, welche diese Materialien handhaben, was

zusätzlich zu der Erhöhung der Herstellungskosten hinzutritt.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Beschaffung eines einfachen, verhältnismässig billigen Verfahrens zur Rückgewinnung einer Anzahl der wasserlöslichen organischen Zinnhalogenide in verhältnismässig reiner Form und hoher Ausbeute aus wässrigen Medien, welche einen Komplex dieser Verbindungen mit Ammoniak oder einem Amin enthalten. Es wurde nun gefunden, dass dieses Ziel erreicht werden kann, indem man dem wässrigen Medium, welches diese wasserunlöslichen Komplexe enthält, eine genügende Menge einer Säure zusetzt, um den Komplex vollständig zu zersetzen, sowie einen starken anorganischen Elektrolyten in einer genügenden Menge, um eine teilweise oder vollständig gesättigte Lösung bei Zimmertemperatur zu bilden, und anschliessend die erhaltene Lösung erhitzt, um eine Trennung des organischen Zinnhalogenides zu bewirken.

Die vorliegende Erfindung beschafft ein Verfahren zum Isolieren eines flüssigen oder festen organischen Zinnhalogenides der Formel



in praktisch reiner Form aus einem wässrigen Medium, welches mehr als etwa 55 Gewichtsprozent dieses organischen Zinnhalogenides in Form eines in Wasser unlöslichen Komplexes mit Ammoniak oder einem Amin enthält, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

1) dieser wässrigen Lösung (a) ein wasserlösliches inertes anorganisches Salz in genügender Menge, um eine Konzentration von 50 g dieses Salzes pro 100 cm³ Wasser bis zu der einer gesättigten Lösung des Salzes äquivalenten Konzentration, und (b) eine nicht-oxidierende Mineralsäure in genügender Menge, um den Komplex vollständig zu zersetzen, zusetzt,

2) die erhaltene Lösung auf eine Temperatur zwischen Zimmertemperatur und dem Siedepunkt der Lösung erhitzt, um eine Trennung des organischen Zinnhalogenides aus der wässrigen Phase zu bewirken, und

3) das organische Zinnhalogenid isoliert.

In den obigen Formeln ist a gleich 2 oder 3 und X bedeutet Chlor, Brom oder Jod.

Die vorliegende Erfindung zur Trennung von Aminkomplexen gewisser wasserlöslicher organischer Zinnhalogenide aus einer wässrigen Lösung gleicht der als «Aussalzen» bekannten Technik, bei welcher ein starker Elektrolyt, üblicherweise ein hochgradig lösliches Salz eines mehrwertigen Metalles, zu einer wässrigen Lösung zugesetzt wird, welche einen solubilierten schwachen Elektrolyten enthält, um diesen letzteren aus der Lösung als nichtmischbare Flüssigkeit oder Feststoff auszufällen. Eine Trennung des organischen Zinnhalogenides aus der wässrigen Phase, welche das anorganische Salz enthält, wird durch Erhitzen der Lösung erzielt. In dieser Beziehung unterscheidet sich das vorliegende Verfahren vom üblichen Aussalzen, welches im allgemeinen bei Zimmertemperatur oder darunter durchgeführt wird. Nachdem das Halogenid aus der wässrigen Phase abgetrennt ist, lässt es sich leicht nach üblichen Methoden isolieren, welche z.B. Dekantieren und Filtrieren umfassen. Da die Löslichkeit des anorganischen Elektrolyten im allgemeinen mit steigender Temperatur wächst, ist es unwahrscheinlich, dass der Elektrolyt aus der Lösung zusammen mit dem organischen Zinnhalogenid ausgefällt wird.

Das vorliegende Verfahren ermöglicht es, mindestens 65% der in einer wässrigen Lösung vorhandenen organischen Zinnhalogenide zurückzugewinnen.

Während das vorliegende Verfahren unter Verwendung von Komplexen von Di- oder Trimethylzinnhalogeniden und Butylzinntrihalogeniden durchführbar ist, lassen sich die ent-

sprechenden Äthylzinnhalogenide nicht auf diese Weise ausfällen. Dies ist überraschend und unerwartet.

Gemäss der vorliegenden Erfindung werden Komplexe organischer Zinnhalogenide mit Ammoniak oder Aminen zersetzt durch Umsetzung der Komplexe mit einer wässrigen Lösung einer Mineralsäure. Jede bekannte Mineralsäure mit Ausnahme von stark oxidierenden Säuren, wie Salpetersäure, kann zu diesem Zweck verwendet werden. Da einige Säuren dafür bekannt sind, dass sie mit organischen Zinnhalogeniden verhältnismässig stabile Verbindungen bilden, welche die Ausfällung dieser Halogenide in Gegenwart starker Elektrolyte beeinträchtigen können, sollte die Anzahl Äquivalente an zugesetzter Säure stöchiometrisch gleich der Anzahl Äquivalente an Amin oder Ammoniak sein, welche mit dem organischen Zinnhalogenid im Komplex gebunden sind. Dies sichert, dass praktisch keine freie Säure nach der Zersetzung des Komplexes vorhanden ist.

Geeignete Mineralsäuren sind z.B. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Perchlorsäure.

Um die Anzahl an erforderlichen Verarbeitungsschritten zur Isolierung der gewünschten organischen Zinnhalogenide auf ein Minimum herabzusetzen, ist die Mineralsäure und der genannte starke Elektrolyt vorzugsweise in derselben Lösung zugegen. Der Komplex wird zersetzt, und das freigesetzte organische Zinnhalogenid aus demselben flüssigen Medium ausgefällt. Zahlreiche Neutralisierungsprodukte der Mineralsäure und des durch die Zersetzung freigesetzten Amins oder Ammoniaks verbleiben in Lösung und beeinträchtigen die anschliessende Rückgewinnung des organischen Zinnhalogenides nicht. Wenn das Neutralisierungsprodukt unlöslich ist, kann es leicht auf übliche Weise, z.B. durch Filtrieren, entfernt werden, bevor das Reaktionsgemisch zwecks Rückgewinnung des organischen Zinnhalogenides erhitzt wird. Vorzugsweise ist die ausgewählte Mineralsäure eine solche, welche ein wasserlösliches Reaktionsprodukt mit dem Amin des organischen Zinnhalogenidkomplexes bildet. Salzsäure wird von diesen Mineralsäuren, welche wasserlösliche Zersetzungsprodukte bilden, bevorzugt.

Alle vorliegenden organischen Zinnhalogenide können aus ihren wässrigen Lösungen isoliert werden, wenn sie in grösserer Konzentration als etwa 55 Gewichtsprozent vorliegen. Falls eine gegebene Lösung zu stark verdünnt ist für eine wirksame Trennung mit der vorliegenden Methode, sollte ein Teil des Wassers abdestilliert werden, was vorzugsweise unter vermindertem Druck erfolgt, um eine wärmeinduzierte Zersetzung der organischen Zinnverbindung zu verhindern oder auf ein Minimum herabzusetzen.

Je nach der Löslichkeit des organischen Zinnhalogenides in Wasser liegt die minimale Konzentration an anorganischem Salz, welche notwendig ist, um das organische Zinnhalogenid vollständig auszufällen, zwischen 50 und 130% oder mehr der Menge, welche theoretisch einer gesättigten Lösung des Salzes bei Zimmertemperatur äquivalent ist. Einige Salze bilden übersättigte Lösungen unter gewissen Bedingungen, was einer grösseren Löslichkeit als dem theoretischen Maximum entspricht.

Das vorliegende Verfahren zur Isolierung organischer Zinnhalogenide aus einer wässrigen Lösung anorganischer Salze unterscheidet sich von einem gewöhnlichen «Aussalzen» schwacher Elektrolyte, indem die organische Zinnverbindung, nachdem sie aus einer erhitzten gesättigten Lösung abgeschieden ist, sich nicht wieder löst, wenn die Lösung auf Zimmertemperatur gekühlt wird. Die Ausfällung von schwachen Elektrolyten aus einer wässrigen Lösung ist üblicherweise eine reversible Reaktion, indem nachdem sich die zweite Phase gebildet hat, sie durch Anpassung der Konzentration an starkem Elektrolyt, der Temperatur der wässrigen Phase oder

beider auf Werte, bei welchen eine einzige Phase besteht, wieder aufgelöst werden kann.

Geeignete anorganische Salze für die Ausfällung der vorliegenden organischen Zinnhalogenide reagieren nicht mit den organischen Zinnhalogeniden und sind bei Zimmertemperatur in einer Menge von mindestens von etwa 50 g pro 100 cm³ Wasser löslich. Von den Salzen, welche diesen beiden Bedingungen entsprechen, sind die bevorzugten z.B. Chloride, Bromide und Jodide von Zink, Calcium und Mangan.

Andere geeignete, leicht erhältliche anorganische Salze sind z.B.

Ammoniumbromat
Ammoniumjodid
Bariumbromid
Bariumjodid
Calciumnitrat
Ferrihalogenide
Bleiacetat
Lithiumbromid
Magnesiumacetat
Nickelhalogenide
Kaliumacetat
Kaliumcarbonat
Kaliumfluorid
Kaliumjodid
Natriumjodid
Strontiumbromid
Strontiumjodid

Die zur vollständigen Ausfällung des organischen Zinnhalogenides notwendige Konzentration des Salzes hängt von der Löslichkeit des organischen Zinnhalogenides ab. Salzkonzentrationen von mehr als 50 g pro 100 cm³ Wasser sind im allgemeinen erforderlich, um mehr als etwa 50% des organischen Zinnhalogenides wiederzugewinnen. Für die leichter löslichen Halogenide, wie Dimethylzinnchlorid, kann eine gesättigte oder übersättigte Lösung des Salzes, entsprechend mindestens 200 g Salz pro 100 cm³ Wasser, erforderlich sein, um mehr als etwa 90% der organischen Zinnverbindung zu gewinnen.

Das anorganische Salz sollte wasserfrei sein, um die Menge an Salz herabzusetzen, welche zur Ausfällung der organischen Zinnverbindung erforderlich ist. Einige hydratisierte Salze, wie z.B. Ferrichlorid-Hexahydrat enthalten annähernd gleiche Mengen Salz und Wasser. Diese hydratisierten Salze sind daher zu unwirksam für die Verwendung im vorliegenden Verfahren infolge der übermässig grossen Menge, welche erforderlich ist, um die gewünschte Konzentration des Salzes in der Lösung zu erhalten.

Komplexe organischer und anorganischer Zinnhalogenide mit Ammoniak oder Aminen werden leicht hergestellt durch Vereinen des Halogenides mit dem komplexbildenden Reagens. Wenn sich die Reagenzien in der Dampfphase befinden, erfolgt die Reaktion augenblicklich, für alle praktischen Zwecke bei Zimmertemperatur. Es kann jedoch wünschenswert sein, die Reagenzien während mehrerer Minuten miteinander in Berührung zu lassen, um eine vollständige Reaktion sicherzustellen. Für Reaktionen, welche eine flüssige Phase verwenden, liegt die Temperatur des Reaktionsgemisches vorzugsweise zwischen 20 und 100°C. Da die Reaktion im allgemeinen exotherm verläuft, kann ein Erhitzen von aussen überflüssig sein. Der feste Komplex fällt in der Reaktionskammer oder dem Reaktionsgefäss oft als fein zerteiltes weisses Pulver aus. In solchen Fällen, in welchen das Amin eine Flüssigkeit ist, kann die Reaktion mit dem organischen Zinnhalogenid entweder ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels oder in Gegenwart einer geeigneten organischen Flüssigkeit, wie n-Hexan, Benzol oder Toluol erfolgen.

Die vorliegenden organischen Zinnhalogenide reagieren mit praktisch allen primären, sekundären und tertiären Aminen,

bei welchen das Stickstoffatom nicht derart gehindert ist, dass eine Assoziation zwischen dem Stickstoffatom desamins und dem organischen Zinnhalogenid verhindert wird.

Geeignete Amine zur Verwendung bei der Herstellung von in Wasser unlöslichen Adukten mit den vorliegenden organischen Zinnhalogeniden sind primäre, sekundäre und tertiäre Amine, in welchen die an das Stickstoffatom gebundenen Kohlenwasserstoffreste zwischen 1 und 20 Kohlenstoffatome enthalten. Beispiele derartiger Amine umfassen Methylamin, Dimethylamin, n-Propylamin und dessen strukturelle Isomeren, Anilin und heterocyclische Amine, wie Pyridin. Um für das vorliegende Verfahren zur Rückgewinnung organischer Zinnhalogenide nützlich zu sein, sollte das nach der Zersetzung des organischen Zinnhalogenid-Amin-Komplexes mit wässriger Säure gebildete Salz vorzugsweise in Wasser löslich sein. Wenn das Salz nicht in Wasser löslich ist, fällt es zusammen mit dem organischen Zinnhalogenid aus, wenn der Komplex zu einer angesäuerten wässrigen Lösung eines anorganischen Salzes zugesetzt wird. Die Trennung des Salzes vom organischen Zinnhalogenid würde eine zusätzliche Filtrierung oder Dekantierung erfordern, um das Salz zu entfernen, wodurch die Kosten der Rückgewinnung erhöht werden.

Wie bereits erwähnt, wird, falls es erwünscht ist, das organische Zinnhalogenid aus dem Komplex zurückzugewinnen, der letztere mit Wasser, welches genügend Säure enthält, um den Komplex zu zersetzen und das organische Zinnhalogenid freizusetzen, vereint. Das für die Ausfällung des Halogenides zu verwendende anorganische Salz kann entweder in der genannten wässrigen Säurelösung vorhanden sein, oder es kann zugesetzt werden im Anschluss an die Zersetzung des Komplexes.

Die folgenden Beispiele erläutern bevorzugte Ausführungsformen des vorliegenden Verfahrens und zeigen, dass das Verfahren nicht mit organischen Zinnhalogeniden verwendet werden kann, welche nicht innerhalb des beanspruchten Schutzzumfangs liegen. Alle angeführten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

Dieses Beispiel zeigt die Ausfällung und Zersetzung eines Ammoniakkomplexes von Butylzinntrichlorid und die Rückgewinnung des entstehenden organischen Zinnhalogenides aus der wässrigen Lösung.

Ein Reservoir, welches Butylzinntrichlorid enthielt, wurde auf 120°C erhitzt. Der entstandene Dampf wurde von einem Stickstoffstrom mitgenommen und in ein Glasreaktionsgefäss von 2 Litern geleitet. Wenn gasförmiger, wasserfreier Ammoniak in dieses Reaktionsgefäss eingelassen wurde, bildete sich ein fein zerteilter weisser Niederschlag und die Wände des Reaktionsgefässes wurden heiss. Die Analyse des weissen Niederschlages ergab ein Gehalt an 33,0 Gewichtsprozent Zinn, 9,9% Stickstoff, 30,6% Kohlenstoff, 5,8% Wasserstoff und 29,5% Chlor. Die berechnete Analyse für einen Komplex der Formel



ergibt 35,7% Zinn, 12,6% Stickstoff, 14,4% Kohlenstoff, 5,4% Wasserstoff und 32,1% Chlor.

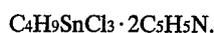
Der Komplex wurde durch allmählichen Zusatz von 90 g des Komplexes zu einer wässrigen Lösung, welche 200 g Wasser, 400 g Calciumchlorid-dihydrat und 90 g konzentrierte (12 normale) wässrige Salzsäure enthielt, zersetzt. Das erhaltene Gemisch wurde auf eine Temperatur von 115°C erhitzt. Die Lösung wurde während des Zusatzes des Komplexes gerührt. Das Rühren wurde fortgesetzt, bis der Komplex vollständig umgesetzt war, was zwischen 15 bis 30 Minuten erforderte. Butylzinntrichlorid wurde aus dem Reaktionsgemisch als nicht-

mischbare Flüssigkeit ausgeschieden und wurde mit Hilfe eines Scheidetrichters gewonnen. Das gewonnene Butylzinntrichlorid wog 67 g, was einer Ausbeute von 88% entspricht, bezogen auf das Gewicht des im ursprünglichen Komplex enthaltenen organischen Zinnhalogenides.

Beispiel 2

Dieses Beispiel zeigt die Ausfällung eines Pyridin-Butylzinntrichlorid-Komplexes.

14,6 g (0,2 Mol) Pyridin wurden allmählich zu einer gerührten Lösung zugesetzt, welche 28,2 g (0,1 Mol) Butylzinntrichlorid und 100 g Benzol enthielt. Es entwickelte sich Hitze und ein weißer Niederschlag wurde gebildet. Das Rühren wurde während etwa 5 Minuten fortgesetzt, worauf der Komplex isoliert, mit Benzol gewaschen und dann bei 50°C unter vermindertem Druck während 1 Stunde getrocknet wurde. Das trockene Material wog 40 g, was einer Ausbeute von 93% entspricht, bezogen auf das Gewicht des Butylzinntrichlorides. Die Analyse des Teststoffes ergab einen Gehalt an 26,49 Gewichtsprozent Zinn, 24,32% Chlor und 6,35% Stickstoff. Diese Analyse entspricht der Formel



Ein Methylzinntrichlorid-Pyridin-Komplex wurde hergestellt wie im ersten Teil dieses Beispiels angegeben unter Verwendung von 22 g Methylzinntrichlorid, 15,8 g Pyridin und 100 cm³ Benzol.

Beispiel 3

Dieses Beispiel zeigt die Zersetzung von verschiedenen organischen Zinnhalogenid-Amin-Komplexen und die Rückgewinnung des entsprechenden organischen Zinnhalogenides aus einem wässrigen Medium.

Eine Probe von 1,0 g von verschiedenen Komplexen, welche Dimethylzinnchlorid oder Butylzinntrichlorid enthielten, wurde unter Rühren zu 7 cm³ einer wässrigen Lösung zugesetzt, welche 33 Gewichtsprozent Calciumchlorid-Dihydrat enthielt. 1 cm³ konzentrierte (12N) wässrige Salzsäure wurde zu jeder der 7 cm³ Portionen Salzlösung vor dem Zusatz des Komplexes zugesetzt. Das erhaltene Gemisch wurde auf 100°C erhitzt und während 5 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Das Gemisch wurde sodann abkühlen gelassen und die Temperatur, bei welcher eine Phasentrennung auftrat, wurde notiert und ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich, zusammen mit dem physikalischen Zustand der unteren Phase.

Komponente des Komplexes		Temperatur der Phasentrennung °C	abgetrennte Phase
Halogenid	Amin		
C ₄ H ₉ SnCl ₃	NH ₃	75	Öl
C ₄ H ₉ SnCl ₃	C ₅ H ₅ N	95	Öl
(CH ₃) ₂ SnCl ₂	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	90	fest
(CH ₃) ₂ SnCl ₂	C ₅ H ₅ N	75	fest
(CH ₃) ₂ SnCl ₂	NH ₃	< 21	fest

Beispiel 4

Die Löslichkeit in Wasser von verschiedenen organischen Zinnchloriden und einem organischen Zinnbromid, welche zwischen 1 und 8 Kohlenstoffatomen enthalten, wurde untersucht unter Verwendung von 10 Teilen oder 55 Teilen des organischen Zinnhalogenides pro 100 Teile Wasser. Das Gemisch wurde sodann auf 100°C erhitzt, um festzustellen, ob

die Löslichkeit des Halogenides bei 100°C von derjenigen bei 21°C abwich. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Lösliche Verbindungen sind darin mit dem Buchstaben «s», unlösliche Verbindungen mit dem Buchstaben «i» bezeichnet.

Tabelle I

Verbindung	Teile der Verbindung pro 100 Teile Wasser	Löslichkeit	
		bei 21°C	bei 100°C
CH ₃ SnCl ₃	10	s	s
	55	s	s
(CH ₃) ₂ SnCl ₂	10	s	s
	55	s	s
(CH ₃) ₃ SnCl	10	s	s
	55	s	s
C ₂ H ₅ SnCl ₃	50	s	s
	(C ₂ H ₅) ₂ SnBr ₂	50	i
C ₄ H ₉ SnCl ₃	10	s	s
	55	s	s
(C ₆ H ₅) ₂ SnCl ₂	10	i	i
C ₈ H ₁₇ SnCl ₃	10	i	i
	(C ₄ H ₉) ₂ SnCl ₂	10	i

Es wurde ein Versuch unternommen, diejenigen organischen Zinnhalogenide, welche aufgelöst waren zu fällen, unter Verwendung von Lösungen von Calciumchlorid bei jeder der drei Temperaturen. Die Konzentrationen der verschiedenen Lösungen war die folgende:

Lösung No.	Temperatur der Lösung °C	Gramm CaCl ₂ · 2H ₂ O per 100 cm ³ Wasser
1	21	79,62
2	21	99,53
3	21	129,39
4	70	151,44
5	70	189,30
6	70	246,10
7	100	169,9
8	100	212,4
9	100	276,1

Eine 2 cm³ Portion von jeder der in Tabelle I angegebenen neun organischen Zinnhalogenidlösungen wurde zu einer 8 cm³ Portion von jeder der neun Calciumchloridlösungen zugesetzt, welche sodann auf die in der folgenden Tabelle II angegebene Temperatur erhitzt und während 5 Minuten auf dieser Temperatur gehalten wurde. Die Gewichtsprozent des in der Lösung vorhandenen organischen Zinnhalogenides erscheinen unmittelbar unter der Formel der organischen Zinnverbindung. Der Typus der gebildeten zweiten Phase, falls eine solche gebildet wurde, ist ebenfalls angegeben. Die Abwesenheit jeglicher Eintragung bedeutet, dass nur eine einzige Phase vorhanden war.

Tabelle II

Temperatur der Lösung °C	CaCl ₂ -Lösung No.	(Kontrolle)		Organisches Zinnhalogenid			(Kontrolle)			
		CH ₃ SnCl ₃	55 %	(CH ₃) ₂ SnCl ₂	(CH ₃) ₃ SnCl	55 %	C ₂ H ₅ SnCl ₃	C ₄ H ₉ SnCl ₃	55 %	
21	1	–	–	–	schwacher ppt.	schwacher ppt.	Öl	–	schwacher ppt.	–
21	2	–	–	–	schwerer ppt.	schwacher ppt.	Öl	–	schwacher ppt.	schwaches Öl
21	3	–	–	–	schwerer ppt.	schwacher ppt.	Öl	–	schwaches Öl	schwaches Öl
70	4	–	–	–	schwerer ppt.	–	Öl	–	–	schweres Öl
70	5	–	–	–	schwerer ppt.	–	schweres Öl	–	–	schweres Öl
70	6	–	–	–	schwerer ppt.	–	schweres Öl	–	–	schweres Öl
100	7	–	–	–	schwerer ppt.	–	schweres Öl	–	–	schweres Öl
100	8	–	–	–	schwerer ppt.	–	schweres Öl	–	schweres Öl	schweres Öl
100	9	–	–	–	schwerer ppt.	–	schweres Öl	–	schweres Öl	schweres Öl

Anmerkung: ppt. = fester Niederschlag

Die Daten in Tabelle II zeigen, dass, während Methylzinntrichlorid und Äthylzinntrichlorid in Wasser löslich sind, sie nicht unter Anwendung des vorliegenden Verfahrens zurückgewonnen werden können, welche für alle praktischen Zwecke auf organische Zinnhalogenide mit zwei oder drei Methylresten oder einem Butylrest begrenzt ist. Gewisse asymmetrische

organische Zinnhalogenide, wie Methyläthylzinn-dihalogenide und Methylpropylzinn-dihalogenide, können aus wässrigen 30 Lösungen unter Anwendung des vorliegenden Verfahrens zurückgewonnen werden, doch sind diese Verbindungen entweder hochtoxisch oder so schwierig herzustellen, dass sie von begrenztem wirtschaftlichem Interesse sind.