

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C07C 51/41 (2006.01)  
C07C 63/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610049287.2

[43] 公开日 2006年7月26日

[11] 公开号 CN 1807389A

[22] 申请日 2006.1.27

[21] 申请号 200610049287.2

[71] 申请人 浙江海正生物材料股份有限公司

地址 318000 浙江省玉环县椒江区外沙路 46 号

共同申请人 中国科学院长春应用化学研究所

[72] 发明人 陈学思 白 骅 边新超 陈志明  
黄景琴 项 盛 梁奇志 陈文启

[74] 专利代理机构 台州市方圆专利事务所  
代理人 张智平

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

苯甲酸亚锡的新合成方法

[57] 摘要

本发明提供了一种苯甲酸亚锡的新合成方法，涉及一种有机金属化合物的合成方法。本方法由以下步骤组成：(1) 苯甲酸盐的合成：将苯甲酸加入水中，加热至 50 ~ 70℃，在搅拌下滴加强碱溶液使苯甲酸生成苯甲酸盐而溶于水中；(2) 苯甲酸亚锡沉淀物的合成：在上述的苯甲酸盐溶液中或者直接使用苯甲酸盐溶解的水溶液中滴加亚锡盐的水溶液进行反应，得到苯甲酸亚锡沉淀物；(3) 过滤、干燥得到苯甲酸亚锡。本新合成方法制备苯甲酸亚锡不仅生产工艺简单、生产成本低，可用于大规模的工业化生产，而且经元素分析得出产品较纯。

1、一种苯甲酸亚锡的新合成方法，其特征在于由以下步骤组成：

(1) 苯甲酸盐的合成：将苯甲酸加入水中，加热至 50~70℃，在搅拌下滴加强碱溶液使苯甲酸生成苯甲酸盐而溶于水中，保持溶液的 pH 值为 8~11，滴加的时间为 30~60 分钟，反应后得到苯甲酸盐溶液；

(2) 苯甲酸亚锡沉淀物的合成：在上述的苯甲酸盐溶液中或者直接使用苯甲酸盐溶解的水溶液中滴加亚锡盐的水溶液，在充满氮气或其它惰性气体，温度 50~70 °C 的条件下进行反应，其中滴加的时间为 30~60 分钟，反应 10~30 分钟后得到苯甲酸亚锡沉淀物；

(3) 过滤、干燥：将上述反应后的溶液进行过滤，干燥得到苯甲酸亚锡。

2、根据权利要求 1 所述的苯甲酸亚锡的新合成方法，其特征在于，所述的步骤 (1) 中滴加强碱溶液保证水介质的 pH 值为 9~10，温度为 55~60 °C。

3、根据权利要求 1 所述的苯甲酸亚锡的新合成方法，其特征在于，所述的步骤 (1) 中强碱溶液为氢氧化钠或氢氧化钾中的一种或两种混合水溶液。

4、根据权利要求 3 所述的苯甲酸亚锡的新合成方法，其特征在于，所述的步骤 (1) 中所生成的苯甲酸盐为苯甲酸钠或苯甲酸钾。

5、根据权利要求 1 所述的苯甲酸亚锡的新合成方法，其特征在于，所述的步骤 (2) 中的亚锡盐为氯化亚锡或硫酸亚锡。

6、根据权利要求 1 或 2 所述的苯甲酸亚锡的新合成方法，其特征在于，所述的步骤 (2) 中反应条件为充满氮气保护，温度为 55~60 °C。

7、根据权利要求 1 或 2 所述的苯甲酸亚锡的新合成方法，其特征在于，所述的步骤 (2) 中在上述的苯甲酸盐溶液中滴加亚锡盐的水溶液，其中滴加的时间为 40~50 分钟。

## 苯甲酸亚锡的新合成方法

### 技术领域

本发明涉及一种有机金属化合物的合成方法，尤其涉及一种苯甲酸亚锡的新合成方法。

### 背景技术

早期制备苯甲酸亚锡的方法是用氯化亚锡与苯甲酸在水中反应得到泥浆状混合物，应用该方法制备苯甲酸亚锡所得的固体混合物很难分离，无法应用于生产 [J. D. Donaldson and A. Jelen, J. Chem. Soc. (A), 1986, (6) : 1448]。

后来又有人改用合成甲基环戊二烯亚锡或甲氧基亚锡中间体与苯甲酸在苯中交换制备 [Paul F. R. Ewings and Philip G. Harrison, J. Chem. Soc. 1976, (16) : 1717]。但是该方法首先要合成甲基环戊二烯亚锡或甲氧基亚锡等中间体，其次，该反应主要在成本较高的有机溶剂中经过置换来制备苯甲酸亚锡，制备步骤多，操作方法复杂，通过该方法制备的苯甲酸亚锡成本很高，只适合在实验室中作为制备少量的苯甲酸亚锡的研究来用，无法进行大规模的工业化生产。

### 发明内容

本发明针对现有技术制备苯甲酸亚锡时形成泥浆状混合物，无法应用于生产以及采用复杂的工艺流程和价格较贵的反应溶剂造成无法进行大规模工业化生产的缺点，提供一种苯甲酸亚锡的新合成方法。本发明所涉及的新合成方法工艺过程较简单、生产成本较低，不用有机溶剂，可应用于大规模的工业化生产。

本发明的上述目的是通过以下技术方案解决的：一种苯甲酸亚锡的新合成方法，其特征在于由以下步骤组成：

(1) 苯甲酸盐的合成：将苯甲酸加入水中，加热至 50~70 °C，在搅拌下滴加强碱溶液使苯甲酸生成苯甲酸盐而溶于水中，保持溶液的 pH 值为 8~11，滴加的时间为 30~60 分钟，反应后得到苯甲酸盐溶液；

(2) 苯甲酸亚锡沉淀物的合成：在上述的苯甲酸盐溶液中或者直接使用苯甲酸盐溶解的水溶液中滴加亚锡盐的水溶液，在充满氮气或其它惰性气体，温度 50~70 °C 的条件下进行反应，其中滴加的时间为 30~60 分钟，反应 10~30 分钟后得到苯甲酸亚锡沉淀物；

(3) 过滤、干燥：将上述反应后的溶液进行过滤，干燥得到苯甲酸亚锡。

苯甲酸本身不溶于水，需要在强碱性溶液中生成离子性较强的苯甲酸盐，然后在苯甲酸盐溶液中滴加亚锡盐的水溶液，滴加的时间为 30~60 分钟，滴加过快会使得生成的苯甲酸亚锡结块；滴加的过慢影响反应效率；其次，由于亚锡盐暴露在空气中极易被氧化，所以本发明的反应过程在氮气或者惰性气体的环境中进行。在本发明中苯甲酸或苯甲酸盐和亚锡盐的用量的摩尔比为 2:1。

由于本发明为离子性反应，反应较快，不需要任何催化剂，不使用有机溶剂，大大降低了生产成本。

作为优选，在上述的苯甲酸亚锡的新合成方法中，所述的步骤(1)中滴加强碱溶液保证水介质的 pH 值为 9~10，温度为 55~60 °C。

所述的步骤(1)中强碱溶液为氢氧化钠或氢氧化钾中的一种或两种混合水溶液。使用氢氧化钠或氢氧化钾在步骤一中所生成

的苯甲酸盐为苯甲酸钠或苯甲酸钾。

在上述的苯甲酸亚锡的新合成方法中，所述步骤（2）中的亚锡盐为氯化亚锡或硫酸亚锡；在本发明使用氯化亚锡和硫酸亚锡主要是因为氯离子和硫酸根离子的价位较低，亚锡离子不易氧化，从而生成的苯甲酸亚锡的得率较高（93.3~97.0%）。

在上述的苯甲酸亚锡的新合成方法中，所述的步骤（2）中反应条件为充满氮气保护，温度为 55~60 °C。由于其它惰性气体价格较贵，作为优选，在本发明的反应过程中主要使用氮气。

在上述的苯甲酸亚锡的新合成方法中，所述的步骤（2）中在上述的苯甲酸盐溶液中滴加亚锡盐的水溶液，其中滴加的时间为 40~50 分钟。

因此本发明具有以下优点：

1、采用本发明的新合成方法制备苯甲酸亚锡生产工艺简单，生产成本低，可用于大规模的工业化生产。

2、采用本发明的苯甲酸亚锡的新合成方法在制备苯甲酸亚锡的过程中，苯甲酸亚锡的收率较高，也不会结块形成泥浆状混合物，经元素分析得出产品较纯。

### 具体实施方式

下面通过具体实施例，对本发明的技术方案作进一步具体的说明；但本发明并不局限于这些实施例。

#### 实施例 1

将苯甲酸（366g，3.0mol）和水（2000ml）加入 5000ml 三口瓶中，开始搅拌和加热 15 分钟至 50°C，滴加 NaOH（134g，3.35mol）500ml 水溶液，60 分钟滴加完毕，苯甲酸全部溶解，然后向溶液中通入氮气，除去溶液中和反应瓶内的氧气，并在充满氮气的环境中加入氯化亚锡（ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，339g，1.5mol）500ml 水溶液，

在 60 分钟滴加完毕后，在 50°C 反应 30 分钟，苯甲酸亚锡呈颗粒状沉降出来，过滤，空气干燥产物，得到 505g 苯甲酸亚锡，收率  $505/541.4 \times 100\% = 93.3\%$ 。元素分析值（组成  $C_{14}H_{10}O_4Sn$ ）(%)C:42.03(46.59)，H:3.23(2.79)，Sn:32.70(32.89)，熔点  $94 \sim 100^\circ C$  (在空气下测定)。

### 实施例 2

将苯甲酸 (366g, 3.0mol) 和水 (2000ml) 加入 5000ml 三口瓶中，开始搅拌和加热 20 分钟至 55°C，滴加 KOH(187g, 3.35mol) 500ml 水溶液，45 分钟滴加完毕，苯甲酸全部溶解，然后向溶液中通入氮气，除去溶液中和反应瓶内的氧气，并在充满氩气的环境中加入氯化亚锡 ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , 339g, 1.5mol) 500ml 水溶液，在 45 分钟滴加完毕后，在 55°C 反应 20 分钟，苯甲酸亚锡呈颗粒状沉降出来，过滤，空气干燥产物，得到 510g 苯甲酸亚锡，收率  $510/541.4 \times 100\% = 94.2\%$ 。元素分析值（组成  $C_{14}H_{10}O_4Sn$ ）(%)C:42.53(46.59)，H:3.20(2.79)，Sn:32.80(32.89)，熔点  $94 \sim 100^\circ C$ 。

### 实施例 3

将苯甲酸 (366g, 3.0mol) 和水 (2000ml) 加入 5000ml 三口瓶中，开始搅拌和加热 24 分钟至 60°C，滴加 NaOH(134g, 3.35mol) 500ml 水溶液，40 分钟滴加完毕，苯甲酸全部溶解，然后向溶液中通入氮气，除去溶液中和反应瓶内的氧气，并在充满氮气的环境中加入氯化亚锡 ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , 339g, 1.5mol) 500ml 水溶液，在 40 分钟滴加完毕后，在 60°C 反应 20 分钟，苯甲酸亚锡呈颗粒状沉降出来，过滤，空气干燥产物，得到 520g 苯甲酸亚锡，收率  $520/541.4 \times 100\% = 96.0\%$ 。元素分析值（组成  $C_{14}H_{10}O_4Sn$ ）(%)C:42.73(46.59)，H:3.17(2.79)，Sn:32.85(32.89)，熔点  $94 \sim 100^\circ C$ 。

#### 实施例 4

将苯甲酸 (366g, 3.0mol) 和水 (2000ml) 加入 5000ml 三口瓶中, 搅拌和加热 30 分钟至 70°C, 滴加 NaOH (134g, 3.35mol) 500ml 水溶液, 30 分钟滴加完毕, 苯甲酸全部溶解, 然后向溶液中通入氮气, 除去溶液中和反应瓶内的氧气, 并在充满氮气的环境中加入氯化亚锡 ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 339g, 1.5mol) 500ml 水溶液, 在 30 分钟滴加完毕后, 在 70°C 反应 10 分钟, 苯甲酸亚锡呈颗粒状沉降出来, 过滤, 空气干燥产物, 得到 525g 苯甲酸亚锡, 收率  $525/541.4 \times 100\% = 97.0\%$ 。元素分析值 (组成  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Sn}$ ) (%) C:43.54(46.59), H:3.04(2.79), Sn:32.85(32.89), 熔点  $94 \sim 100^\circ\text{C}$ 。

#### 实施例 5

将苯甲酸 (366g, 3.0mol) 和水 (2000ml) 加入 5000ml 三口瓶中, 开始搅拌和加热 24 分钟至 60°C, 滴加 NaOH (134g, 3.35mol) 500ml 水溶液, 40 分钟滴加完毕, 苯甲酸全部溶解, 然后向溶液中通入氮气, 除去溶液中和反应瓶内的氧气, 并在充满氮气的环境中加入硫酸亚锡 ( $\text{SnSO}_4$ , 322g, 1.5mol) 500ml 水溶液, 在 40 分钟滴加完毕后, 在 60°C 反应 20 分钟, 苯甲酸亚锡呈颗粒状沉降出来, 过滤, 空气干燥产物, 得到 525g 苯甲酸亚锡, 收率  $524/541.4 \times 100\% = 96.8\%$ 。元素分析值 (组成  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Sn}$ ) (%) C:42.94(46.59), H:3.08(2.79), Sn:32.68(32.89), 熔点  $94 \sim 100^\circ\text{C}$ 。

#### 实施例 6

将苯甲酸钠 (432g, 3.0mol) 和水 (3000ml) 加入 5000ml 三口瓶中, 开始搅拌和加热 30 分钟至 60°C, 苯甲酸钠全部溶解, 然后向溶液中通入氮气, 除去溶液中和反应瓶内的氧气, 并在充满氮气的环境中加入氯化亚锡 ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 339g, 1.5mol) 500ml

水溶液，在 40 分钟滴加完毕后，在 60°C 反应 20 分钟，苯甲酸亚锡呈颗粒状沉降出来，过滤，空气干燥产物，得到 524g 苯甲酸亚锡，收率  $522/541.4 \times 100\% = 96.4\%$ 。元素分析值（组成  $C_{14}H_{10}O_4Sn$ ）(%) C:42.86(46.59), H:3.14(2.79), Sn:32.82(32.89), 熔点 94~100°C。

#### 实施例 7

将苯甲酸钾（480g, 3.0mol）和水（3000ml）加入 5000ml 三口瓶中，开始搅拌和加热 30 分钟至 60°C，苯甲酸钾全部溶解，然后向溶液中通入氮气，除去溶液中和反应瓶内的氧气，并在充满氮气的环境中加入氯化亚锡( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , 339g, 1.5mol)500ml 水溶液，在 40 分钟滴加完毕后，在 60°C 反应 20 分钟，苯甲酸亚锡呈颗粒状沉降出来，过滤，空气干燥产物，得到 518g 苯甲酸亚锡，收率  $518/541.4 \times 100\% = 95.7\%$ 。元素分析值（组成  $C_{14}H_{10}O_4Sn$ ）(%) C:43.04(46.59), H:3.16(2.79), Sn:32.90(32.89), 熔点 94~100°C。

本发明中所描述的具体实施例仅仅是对本发明精神作举例说明。本发明所属技术领域的技术人员可以对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代，但并不会偏离本发明的精神或者超越所附权利要求书所定义的范围。

尽管对本发明已作出了详细的说明并引证了一些具体实例，但是对本领域熟练技术人员来说，只要不离开本发明的精神和范围可作各种变化或修正显然是的。