

P.- 33.886

Case A-175-0



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 24 de Diciembre de 1.966, bajo el Nº 334.908

e n

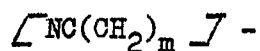
E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de BILLITON-M & T CHEMISCHE INDUSTRIE N.V., entidad holandesa, establecida en 19, Lounis Couperusplein, La Haya, Holanda, por:

"UN METODO PARA PREPARAR UN COMPUESTO DE ORGANOESTAÑO"

Esta invención se refiere a compuestos de organoestaño tetravalentes del tipo caracterizado por la presencia de al menos un grupo nitrilo de la fórmula general



5

en la que m es un número entero de al menos aproximadamente 2. Más particularmente, la invención se refiere a las

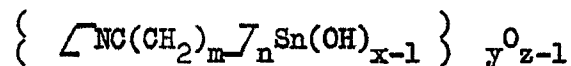


nuevas mercaptidas y ésteres de compuestos de órganoestaño del tipo antes mencionado y a los métodos de prepararlos.

5 Es un objeto de esta invención proporcionar nuevos compuestos de órganoestaño, caracterizados por la presencia de un grupo nitrilo. Otro objeto de esta invención es proporcionar nuevos métodos para preparar los nuevos compuestos de la presente invención. Para los expertos en la técnica se harán evidentes, por observación
10 de la siguiente Memoria descriptiva, otros objetos de esta invención.

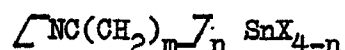
Según algunos de sus aspectos, el nuevo procedimiento de esta invención comprende hacer reaccionar, o bien:

15 a) un compuesto seleccionado del grupo que consta de mercaptanos RSH y ácidos carboxílicos RCOOH, con un compuesto de órganoestaño de la fórmula general:



20 en la que m tiene el mismo significado que se ha indicado anteriormente, n es un número entero de 1 a 3, y x, y y z son, cada uno, 1 ó 2, con lo que las combinaciones de n, x-1, y y z-1 satisfacen una estructura tetravalente; o bien

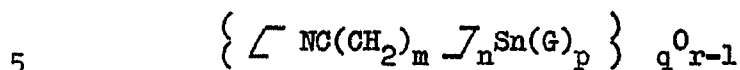
25 b) un compuesto seleccionado del grupo que consta de mercaptanos y sales metálicas de ácidos carboxílicos, con un halogenuro de órganoestaño de la fórmula general:



30 en la que m y n tienen los mismos significados indicados

anteriormente, y X es un halógeno seleccionado del grupo que consta de cloro, bromo y yodo.

El producto así formado tiene la fórmula general:



en la que m y n tienen los mismos significados antes indicados, G es un grupo RS- ó ROCO-, p es un número entero de 1 a 3, y q y r son, cada uno, 1 ó 2. Las combinaciones de n, p, q y r-1 satisfacen una estructura tetravalente.

10 Los mercaptanos RSH y los ácidos carboxílicos RCOOH que pueden emplearse en el método de esta invención para formar respectivamente las mercaptidas de órganoestaño y los ésteres de órganoestaño descritos anteriormente, pueden incluir aquellos en los que R puede ser un radical

15 hidrocarbonado, seleccionado preferiblemente del grupo que consta de alcoholo, alqueniolo, cicloalcoholo, aralcoholo, arilo, alcarilo, incluyendo estos radicales cuando están sustituidos por un sustituyente inerte. Cuando R es alcoholo, puede ser típicamente un alcoholo de cadena rec

20 ta o un alcoholo ramificado, incluyendo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-amilo, neopentilo, isoamilo, n-hexilo, iso

25 hexilo, heptilos, octilos, decilos, dodecilos, tetradecilo, octadecilo, etc. El alcoholo preferido incluye los al

30 cohilos inferiores, es decir, los que tienen menos de aproximadamente 8 átomos de carbono, o sea, los octilos e inferiores. Cuando R es alqueniolo, típicamente puede ser vinilo, alilo, 1-propeniolo, metililo, buten-1-ilo, buten-2-ilo, buten-3-ilo, penten-1-ilo, hexeniolo, hepteniolo, oc

 tenilo, deceniolo, dodeceniolo, tetradeceniolo, octadeceniolo,



etc. Cuando R es cicloalcohilo, puede ser típicamente ciclo-
pentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, etc.
Cuando R es aralcohilo, puede ser, típicamente, bencilo,
beta-feniletilo, gamma-fenilpropilo, beta-fenilpropilo,
5 etc. Cuando R es arilo, puede ser, típicamente, fenilo,
naftilo, etc. Cuando R es alcarilo, típicamente puede ser
toluilo, xililo, p-etilfenilo, p-nonilfenilo, etc. R pue-
de estar sustituido por un sustituyente inerte, por ej.,
puede llevar un sustituyente no reactivo tal como alcohilo,
10 arilo, cicloalcohilo, aralcohilo, alcarilo, alqueni-
lo, arilo, cicloalcohilo, aralcohilo, alcarilo, alqueni-
lo, éter, halógeno, nitro, éster, etc. Los alcohilos sustitui-
dos típicos incluyen el 3-cloropropilo, 2-etoxietilo, car-
boetoximetilo, etc. Los alqueni-
los sustituidos incluyen
15 el 4-clorobutilo, gamma-fenilpropeno, cloroalilo, etc.
Los cicloalcoholos sustituidos incluyen el 4-metilciclohe-
xilo, 4-clorociclohexilo, etc. Los arilos sustituidos de
un modo inerte incluyen el clorofenilo, anisilo, bifenilo,
etc. Los aralcoholos sustituidos de un modo inerte inclu-
yen el clorobencilo, p-fenilbencilo, p-metilbencilo, etc.
20 Los alcarilos sustituidos de un modo inerte incluyen el
3-cloro-5-metilfenilo, 2,6-di-terc-butil-4-clorofenilo,
etc.

Los mercaptanos adecuados que pueden emplear-
se son, por ejemplo, el metil mercaptano, butil mercaptano,
25 amil mercaptano, n-hexil mercaptano, 2-etil hexil mercapta-
no, n-octil mercaptano, decil mercaptano y dodecil mercap-
tano. Otros mercaptanos que pueden ser igualmente adecua-
dos incluyen el 2-mercaptoetanol, 2(2-mercaptoetoxi)etanol,
tioglicolato de 2-etil hexilo, tioglicolato de isoocilo,
30 estearato de 2-mercaptoetilo, 2-mercaptoetil estearamida,

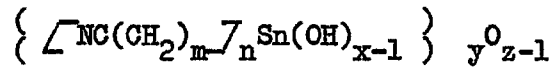


eicosil mercaptano, bencil mercaptano, o-, m-, y p-cloro-
bencil mercaptano, 4,4'-difenil éter ditiol, tiofenol, o-,
m- y p-clorotiofenol, tio-p-cresol, alfa-tionaftol, beta-
tionaftol, tiofenetiol, mercaptobenzimidazol, ácido tiosa
5 licílico, ácido tiocinámico, 2-mercapto metil benzoato,
p-bromotiofenol, p-trifluorometil tiofenol. Pueden emplear
se también en la presente invención los mercaptanos mixtos
derivados de radicales grasos del aceite de coco u otros
aceites grasos naturales, mercaptanos procedentes de isopro
10 pileno trimerizado, mercaptanos que contienen radicales de
alcoholo de las fracciones de petróleo de queroseno, el
tridecil mercaptano, oleil mercaptano, tioabietinol, u
otros mercaptanos derivados de los residuos hidrocarbona-
dos de productos de almacenes o provisiones de marina,
15 aceite de resina o de tall, etc., los mercaptanos deriva-
dos de la conversión en mercaptanos de los alcoholes produ-
cidos por la síntesis de monóxido de carbono-hidrógeno, o
los alcoholes mixtos producidos por el procedimiento "oxo",
y los mercaptanos producidos por reducción de los ácidos
20 alcohol sulfónicos resultantes del tratamiento con radia-
ciones ultravioleta y cloruro de sulfurilo de las parafi-
nas.

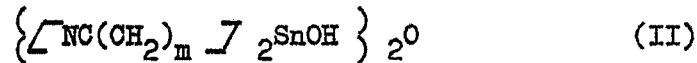
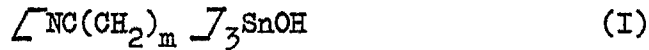
Los ácidos carboxílicos adecuados que pueden
emplearse son, por ejemplo, los ácidos acético, propióni-
25 co, n-butírico, palmítico, esteárico, cloroacético, alfa-
clorobutírico, metoxiacético, vinilacético, benzoico, feni-
lacético, láurico, pelargónico, alfa-naftoico, oleico,
p-clorobenzoico, fenoxiacético, ciclohexil carboxílico,
p-metoxibenzoico, m-bromobenzoico, 2-etil-hexanoico y ci-
30 clohexilmaleico.



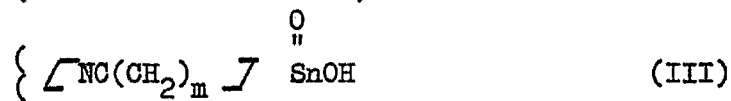
El material de organoestaño de alimentación de la fórmula general



5 que puede ser adecuado para el método de esta invención. puede estar en las siguientes formas



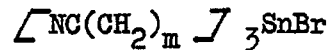
10



15

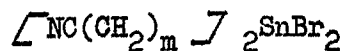
Preferiblemente, el número de átomos de carbono de la cadena de polimetileno es menor de 5. Estos tres tipos de compuestos de organoestaño-oxígeno pueden producirse por cualquier método adecuado. El hidróxido de tris $\left[\omega\text{-cianopolimetileno} \right]$ estaño (I) puede prepararse, ventajosamente, haciendo reaccionar, en un disolvente orgánico acuoso, un bromuro de la fórmula

20



25

en la que m tiene el mismo significado que se ha indicado anteriormente, con óxido de plata (Ag_2O) u óxido talioso (Tl_2O). El óxido de bis $\left[\text{di}(\omega\text{-cianopolimetileno})\text{hidroxiestaño} \right]$ (II) puede prepararse de modo similar haciendo reaccionar un dibromuro de organoestaño de la fórmula general



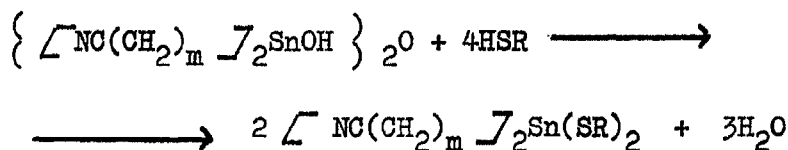
30

con hidróxido de amonio. La reacción puede llevarse a cabo en una disolución acuosa de tetrahidrofurano.



En una realización preferida de esta invención, en la que se hace reaccionar óxido de bis [di (omega-cianopolimetileno)hidroxiestaño] con un mercaptano, la reacción puede representarse por medio de la ecuación siguiente:

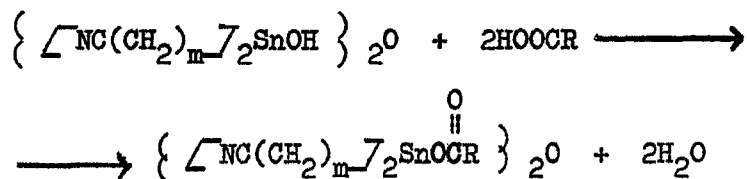
5



10

En otra realización preferida de esta invención, en la que se hace reaccionar el bis(óxido) con un ácido carboxílico, la reacción puede representarse por la ecuación:

15



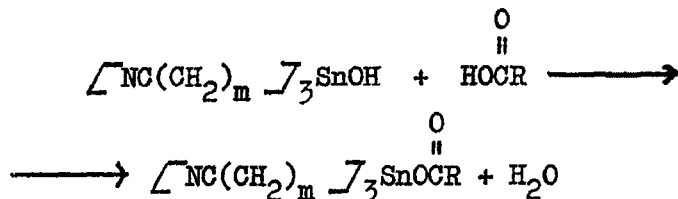
20

La reacción del bis(óxido) y el ácido carboxílico produce, en lugar de la sal normal, una sal básica correspondiente. Si se forma la sal normal, puede ser muy susceptible a la hidrólisis. Esto puede explicar la formación de la sal básica.

25

En aún otra realización preferida de esta invención, en la que el hidróxido de tris(omega-cianopolimetileno)estaño se hace reaccionar con un ácido carboxílico, la reacción puede representarse por medio de la ecuación:

30

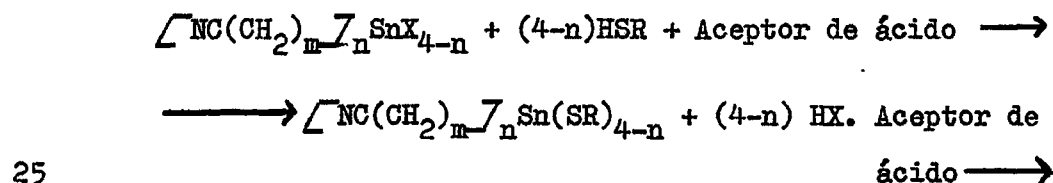




En todas estas reacciones, los reaccionantes se emplean preferiblemente en cantidad estequiométrica. No obstante, no parece haber ninguna limitación crítica. Un exceso de cualquiera de los dos reaccionantes en la mezcla de reacción puede no tener ningún efecto perjudicial. Las reacciones se llevan a cabo preferiblemente en disolventes orgánicos convencionales, tales como el tetrahidrofurano y el benceno, y la temperatura puede ser la temperatura de reflujo, o inferior a ésta.

En la realización del procedimiento de esta invención que comprende la reacción de un halogenuro de organoestaño con un mercaptano, esta reacción se lleva a cabo en presencia de un aceptor de ácido. Puede emplearse cualquier aceptor de ácido que no interfiera con la reacción. Preferiblemente, es del tipo de amina, con suficiente solubilidad en el medio de reacción. Se ha comprobado que la trietilamina y la piridina, por ejemplo, son muy adecuadas.

Esta realización específica del nuevo método de la presente invención puede representarse por medio de la siguiente ecuación del procedimiento:



La relación molar del halogenuro de organoestaño y el mercaptano ha de ser sustancialmente la cantidad estequiométrica requerida para la reacción. Puede emplearse también un exceso de mercaptano, sin ningún efecto perjudicial.

En la realización del procedimiento de esta in



vención que comprende la reacción de un halogenuro de órganoestaño con una sal metálica de un ácido carboxílico, las sales metálicas de los ácidos carboxílicos que son adecuadas han de ser capaces de formar un halogenuro de metal que sea menos soluble que el éster de órganoestaño resultante, de modo que puede facilitarse la recuperación del éster. La sal metálica ha de tener también suficiente solubilidad en el medio de reacción. Entre los carboxilatos metálicos que están incluidos en la clase que se acaba de describir, se ha comprobado que son particularmente adecuados el acetato de plata y el acetato talioso. Generalmente pueden emplearse las sales de plata y de talio de los ácidos monocarboxílicos inferiores saturados, tales como el ácido fórmico, el ácido propiónico, etc., y de los ácidos monocarboxílicos no saturados inferiores, tales como el ácido acrílico, ácido metacrílico, etc.

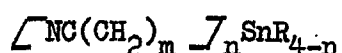
En una realización preferida de esta invención, un halogenuro de tris $\left[\text{omega-cianopolimetileno} \right]$ estaño se hace reaccionar con un carboxilato metálico adecuado, en un disolvente acuoso que consta de agua y un disolvente orgánico miscible, por ej. una mezcla de agua-acetona. En esta reacción, los reaccionantes se emplean preferiblemente en cantidad estequiométrica.

Los halogenuros de órganoestaño adecuados pueden prepararse por cualquiera de los métodos disponibles. Preferiblemente, se preparan por el método expuesto en la solicitud de patente Nº. 335.163 solicitada en 2 de Enero de 1.967, titulada "Método para preparar un complejo de órganoestaño". En este método, el complejo 1:1 de $\left[\text{NC}(\text{CH}_2)_m \right]_4\text{-Sn}$ y SnX_4 se reestructura por calentamiento



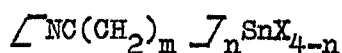
para formar una composición que contiene $\left[\text{NC}(\text{CH}_2)_m \right]_3 \text{SnX}$, $\left[\text{NC}(\text{CH}_2)_m \right]_2 \text{SnX}_2$ y $\left[\text{NC}(\text{CH}_2)_m \right] \text{SnX}_3$. Cada uno de los tres halogenuros se aísla después a partir de la mezcla de redistribución o reestructuración.

5 Otro método preferido para preparar los halogenuros de órganoestaño comprende la reacción de un mol de un compuesto de órganoestaño de la fórmula:



10 en la que n es un número entero de 1 a 3, y R es alcobilo, arilo, alcarilo, aralcohilo o alquenilo, con aproximadamente $(4-n)$ moles de un halógeno activo en un disolvente inerte, a la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción, o a una temperatura inferior a la de reflujo. Este
15 método es particularmente ventajoso para la preparación de los trihalogenuros de cianopolimetileno, compuestos para los que no son adecuados otros métodos de preparación, tales como la halogenación de compuestos de tetraquis (omega-cianopolimetileno) estaño, o la reacción directa de halogenuros de omega-cianoalcohilo con estaño
20 metálico.

En cualquiera de ambos métodos preferidos, los halogenuros resultantes son de pureza suficiente para ser muy adecuados para la presente invención. Los halogenuros preferidos tienen la fórmula:



en la que m es un número entero de 2 a 4, n es un número entero de 1 a 3, y X es cloro o bromo.

30 Para ilustrar aún más la invención, se descri



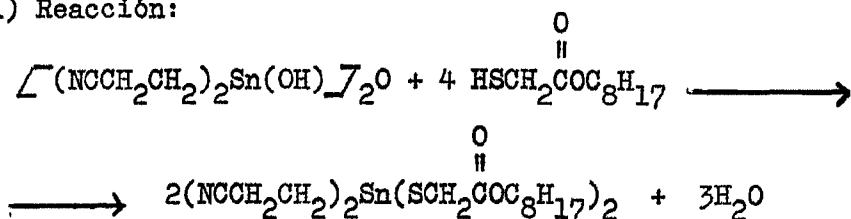
ben a continuación los siguientes ejemplos específicos.

Ejemplo 1

Preparación de di(2-cianoetil)estaño bis(isooctil tioglicolato)

5

a) Reacción:



10

21,8 g. de isooctiltioglicolato, 350 ml. de benceno y 36,7 g. de bis(2-cianoetilhidroxiestaño)óxido se añadieron a un matraz y se calentaron a reflujo con agitación. Se mantuvo el reflujo hasta que no se recogió más agua (90 minutos).

15

Se recogió un total de 2,3 ml (95,8% del valor teórico). Por reflujo se obtuvo la completa disolución. Después de enfriarla hasta la temperatura ambiente, la disolución se filtró para separar una pequeña cantidad (0,2 g.) de material insoluble. El filtrado se sometió a separación en Rinco hasta que no quedó benceno. Se obtuvo di(2-cianoetil)estaño bis isooctiltioglicolato (53,7 g), en forma de un líquido amarillo transparente. El rendimiento fue el 94,4% del teórico. $n_D^{28} = 1,5208$. El análisis dio como resultado una baja cantidad de estaño, de modo que el material (45,0 g) se volvió a someter a separación en un Rinco a 15 mm. y 120°C de temperatura de calderín durante dos horas. Se obtuvieron 42,1 g. del producto. $n_D^{28} = 1,5215$. El rendimiento global era de 88,4%.

20

25



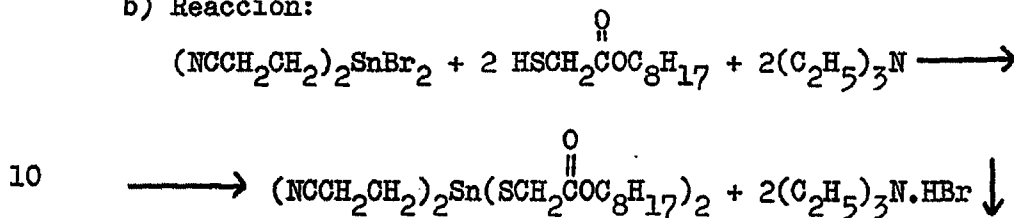
Análisis:

Calcul. para $C_{26}H_{46}N_2O_4S_2Sn$: Sn, 18,76; S, 10,12; N, 4,43.

Encontrado (después de la segunda separación): Sn, 17,89;
S, 10,27; N, 4,25.

5 Encontrado (después de la separación inicial): Sn, 17,63;
S, 9,96; N, 4,16.

b) Reacción:



28,6 g. de isooctiltioglicolato disueltos en 95 ml. de tetrahydrofurano se añadieron a 75 ml. de disolución de tetrahydrofurano que contenía disueltos 27,1 gramos de dibromuro de di(2-cianoetil) estaño. Después de que los reactivos fueron mezclados, se añadieron lentamente a la mezcla de reacción 20,2 g. de trietil amina en 40 ml. de tetrahydrofurano, de forma que no se provocase una reacción violenta. Una vez añadidos 10 ml. de la disolución de amina, se observó un precipitado. Durante la adición, la temperatura llegó a alcanzar los 45°C, pero no tuvo lugar reflujo. La adición de la amina duró 10 minutos, después de los cuales la mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos más, y toda la mezcla de reacción que contenía un precipitado blanco denso se filtró después, dejando un filtrado amarillo transparente.

15

20

25

El filtrado se sometió a separación después hasta formar un producto amarillo transparente, a 110°C y bajo presión reducida. El producto pesaba 43,7 g., y el rendimiento fue del 98,6%.

30



Análisis:

Calc.: Sn, 18,76; N, 10,12; S, 4,43.

Encontrado: Sn, 17,70; N, 10,40; S, 4,14

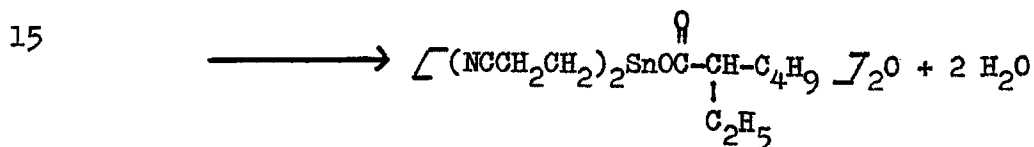
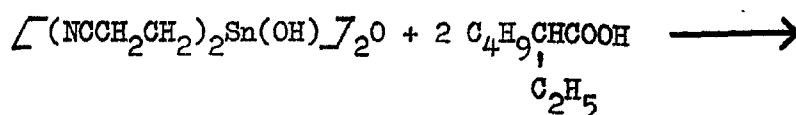
Densidad a 25°C, 1,2084.

5 $n_D^{28} = 1,5212$

Ejemplo 2

Preparación de bis [di(2-cianoetil) 2-etilhexanoil esta-
ño] óxido

10 Reacción:



20 24,3 g. de bis [di(2-cianoetil)hidroxiestaño] óxido,
28,8 g. de ácido 2-etilhexanoico y 350 ml. de benceno se
calentaron a reflujo (80°C) hasta que no se recogió más
agua (1,8 ml ~ 100% de H₂O). La reacción duró aproxima-
damente dos horas. El producto se recuperó después por una
serie de operaciones de filtración, lavado y cristaliza-
ción. El rendimiento fue de 62,7%. El producto es un sólido
25 blanco, de p. de f. 154-5°C (con descomposición).

Análisis:

Calc.: Sn, 31,43; N, 7,41; peso molec. 755

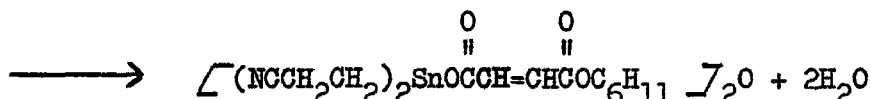
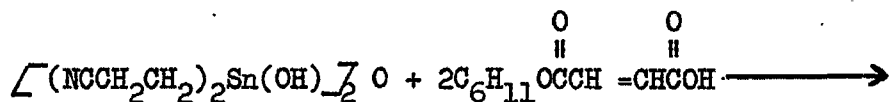
Encontrado: Sn, 32,06; N, 7,69; peso molec. 730 (Cl₃CH)



Ejemplo 3

Preparación de bis [di(2-cianoetil)ciclohexilmaleatoil estaño] óxido

5



10

21,8 g. de bis [di(2-cianoetil)hidroxiestaño] óxido,
 35,6 g. de ácido monociclohexilmaleico y 250 ml. de bence
 no se calentaron hasta reflujo (80°C) hasta que no se re-
 cogió más agua (1,5 ml. ~ 93,8% de H₂O). Durante el re-
 flujo se formó un sólido pardo en forma de una esfera, y
 la disolución era amarilla y turbia. La reacción tardó
 aproximadamente dos horas. El producto se recuperó con un
 rendimiento de 23,4% por medio de una serie de operaciones
 de filtración, lavado y cristalización. El producto es un
 sólido blanco, de p. de f. 161-32°C (con descomp.).

20

Análisis:

Calc.: Sn, 27,50; N, 6,67.

Encontrado: Sn, 27,17; N, 6,53.

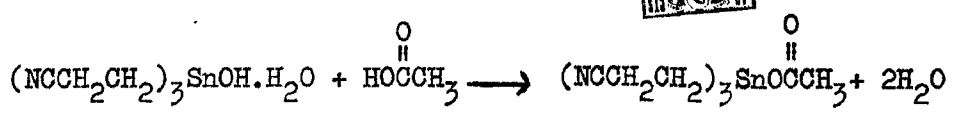
En un experimento similar se mejoró el rendimiento hasta
 el 53,6%.

25

Ejemplo 4

Preparación de acetato de tris(2-cianoetil)estaño

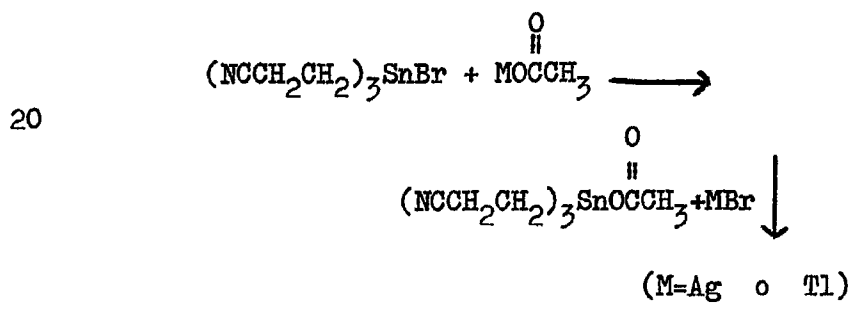
a) Reacción:



5 A hidróxido de tris(2-cianoetil)estaño monohidrato (0,05 moles) puesto en suspensión en tetrahidrofurano, se añadió ácido acético glacial (0,055 moles). La mezcla se sometió a reflujo durante 30 minutos, tiempo durante el cual tuvo lugar la disolución completa. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se añadieron 150 ml. de éter

10 etílico, lo que hizo que precipitase un sólido blanco. El peso del sólido blanco era de 0,045 moles (90% de rendimiento), con respecto a acetato de tris(2-cianoetil) estaño. En una determinación de un punto de fusión mixto de este material con acetato de tris(2-cianoetil)estaño auténtico se comprobó que no hacía disminuir el punto de fusión del material auténtico (p. de f. 150-152°C).

b) Reacción:



25 A una disolución de $(\text{NCCH}_2\text{CH}_2)_3\text{SnBr}$ (0,048 moles) en 200 ml. de acetona acuosa 1:1, se añadió rápidamente acetato de plata sólido (8,2 g., 0,049 moles) con agitación. Después de agitar durante 30 minutos más a temperatura ambiente, la mezcla se filtró con succión. El filtrado incoloro y transparente, que dio un ensayo negativo de ión

30



bromuro, se evaporó hasta sequedad en un evaporador giratorio, bajo presión reducida (el matraz se cubrió con papel de aluminio para protegerlo de la luz). Se obtuvieron 15,0 g. (92,0%) de acetato de tris(2-cianoetil)estaño crudo, en forma de un sólido de color gris negruzco. El producto se disolvió en 200 ml. de tetrahidrofurano caliente que contenía un poco de carbón vegetal decolorante. Una vez filtrada la disolución por gravedad, el filtrado era incoloro. La adición de 120 ml. de éter etílico seco hizo que precipitase un sólido cristalino blanco. Por filtración se obtuvieron 8,5 g. de acetato de tris(2-cianoetil). Se recuperaron 1,5 g. más de este material concentrando las aguas madres procedentes de la primera cristalización hasta aproximadamente 40 ml., y añadiendo 5 ml. de éter etílico seco. El p. de f. y el p. de f. mixto de ambas cosechas de cristales recogidas era de 146-82°C. El rendimiento de tris(2-cianoetil)estaño fue de 61,3%. La recristalización posterior de las cosechas combinadas de cristales a partir de un par disolvente de tetrahidrofurano-éter etílico no hizo aumentar el punto de fusión.

Análisis:

Calc. para $C_{11}H_{15}N_3O_2Sn$: Sn, 34,94; N, 12,36

Encontrado para $C_{11}H_{15}N_3O_2Sn$: Sn, 34,68; N, 12,21

100 ml. de agua destilada que contenían 100,0 g. de CH_3COOTl disuelto se añadieron lentamente con agitación a 400 ml. de acetona que contenían 137,0 g de bromuro de tris(2-cianoetil) estaño disueltos, y se formó inmediatamente un precipitado amarillo. El sólido amarillo ($BrTl$) se separó por filtración, y el filtrado transparente que contenía el acetato se evaporó hasta sequedad bajo pre-



5 sión reducida. Se obtuvieron 129,0 g ($\sim 100\%$) de acetato de tris(2-cianoetil) estaño crudo, en forma de un sólido cristalino blanco. El producto se disolvió en 220 ml. de tetrahidrofurano caliente, para formar una disolución amarilla transparente. El acetato se recuperó de sustancialmente la misma forma que la descrita anteriormente. El sólido cristalino blanco resultante tenía un punto de fusión de 150-151°C. El rendimiento fue de 86,6%.

Análisis:

10 Calc. para $C_{11}H_{15}N_3O_2Sn$: Sn, 34,94
Encontrado para $C_{11}H_{15}N_3O_2Sn$: Sn, 35,17.

El procedimiento del acetato talioso parece ser mejor porque no hay ennegrecimiento del producto durante su aislamiento.

15 Los compuestos preparados según los métodos de esta invención pueden encontrar aplicación como biocidas y estabilizantes para plásticos.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 3 de Enero de 1.966, bajo los números 518.001, 518.025 y 518.031, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

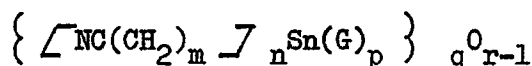
N O T A

24 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten

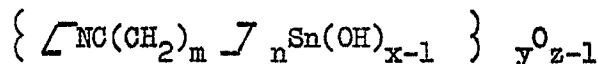


te de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

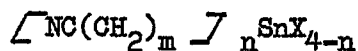
1). Un método para preparar un compuesto de órganoestaño de la fórmula general:



5 en la que m es un número entero de al menor aproximadamente 2, n es un número entero de 1 a 3, G es -SR ó -OCOR, donde R está seleccionado del grupo que consta de alcohol, alqueno, cicloalcohol, aralcohol, arilo y alcarilo, p es un número entero de 1 a 3, q y r son cada uno 1 ó 2,
10 y las combinaciones de n, p, q y r-1 satisfacen la estructura tetravalente, que comprende hacer reaccionar, o bien (a) un compuesto seleccionado del grupo que consta de RSH y RCOOH con un compuesto de órganoestaño de la fórmula general:



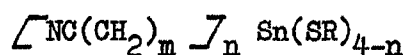
15 en la que x, y y z son cada uno de ellos 1 ó 2, y las combinaciones de n, x-1, y y z-1 satisfacen la estructura tetravalente, o bien (b) un compuesto seleccionado del grupo que consta de RSH y sales metálicas de ácidos carboxílicos, con un halogenuro de órganoestaño de la fórmula general:



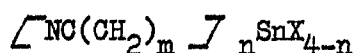
en la que X está seleccionado del grupo que consta de cloro, bromo y yodo, y recuperar o recoger dicho compuesto
20 de órganoestaño.



2). Un método para preparar un compuesto de organoestaño de la fórmula general:

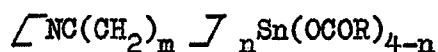


5 en la que m es un número entero de al menos aproximadamente 2, n es un número entero de 1 a 3, y R está seleccionado del grupo que consta de alcoholo, alquenilo, cicloalcoholo, aralcoholo, arilo y alcarilo, que comprende hacer reaccionar, en presencia de un aceptor de ácido, un mercaptano de la fórmula general RSH con un halogenuro de organoestaño de la fórmula general:

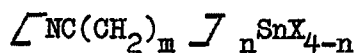


10 en la que X está seleccionado del grupo que consta de cloro, bromo y yodo, y recuperar dicho compuesto de organoestaño.

3). Un método para preparar un compuesto de organoestaño de la fórmula general:



15 en la que m es un número entero de al menos 2 aproximadamente, n es un número entero de 1 a 3, y R está seleccionado del grupo que consta de alcoholo, alquenilo, cicloalcoholo, aralcoholo, arilo y alcarilo, que comprende hacer reaccionar una sal metálica de un ácido carboxílico con
20 un halogenuro de organoestaño de la fórmula general:

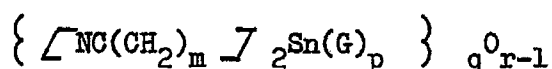


21 en la que X está seleccionado del grupo que consta de clo

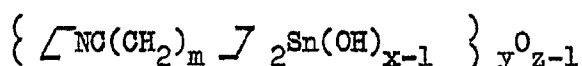


ro, bromo y yodo, para formar dicho compuesto de órganoes
taño y un halogenuro de metal correspondiente de dicha sal
de ácido carboxílico, estando seleccionada dicha sal metá
lica de un ácido carboxílico de modo que el halogenuro de
5 metal resultante es menos soluble en el medio de reacción
que dicho compuesto de órganoestaño, y recuperar dicho com
puesto de órganoestaño del medio de reacción.

4). Un método para preparar un compuesto de
órganoestaño de la fórmula general:



10 en la que m es un número entero de al menos aproximadamen
te 2, G es -SR ó -OCOR, donde R está seleccionado del gru
po que consta de alcoholo, alquenido, cicloalcoholo, aral
coholo, arilo o alcarilo, p, q y r son, cada uno, 1 ó 2,
y las combinaciones de 2, p, q y r-1 satisfacen la estruc
15 tura tetravalente, que comprende hacer reaccionar (i) un
compuesto seleccionado del grupo que consta de SRH y RCOOH
con (ii) un compuesto de órganoestaño de la fórmula gene
ral:



20 en la que x, y y z son, cada uno de ellos, 1 ó 2, y las
combinaciones de 2, x-1, y y z-1 satisfacen la estructura
tetravalente, y recuperar dicho compuesto de órganoestaño.

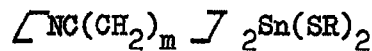
5). Un método según la reivindicación 4, en
el que (i) es un mercaptano de la fórmula general RSH en
la que R está seleccionado del grupo que consta de alcoh
25 lo, alquenido, cicloalcoholo, aralcoholo, arilo y alcari-



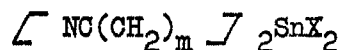
lo.

6). Un método según la reivindicación 4, en el que (i) es un ácido carboxílico de la fórmula general RCOOH en la que R está seleccionado del grupo que consta de alcoholo, alqueniolo, cicloalcoholo, aralcoholo, arilo y alcarilo.

7). Un método para prepara un compuesto de órganoestaño de la fórmula general:

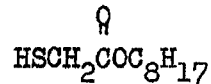


en la que m es un número entero de al menos aproximadamente 2, y R está seleccionado del grupo que consta de alcoholo, alqueniolo, cicloalcoholo, aralcoholo, arilo y alcarilo, que comprende hacer reaccionar, en presencia de un aceptor de ácido, un mercaptano de la fórmula general RSH, en la que R tiene el mismo significado que el indicado anteriormente, con un halogenuro de órganoestaño de la fórmula general:



en la que X está seleccionado del grupo que consta de cloro, bromo y yodo, y recuperar dicho compuesto de órganoestaño.

8). Un método según las reivindicaciones 5 ó 7, en el que el mercaptano es



9). Un método según la reivindicación 7, en el que el halogenuro de órganoestaño es $\left[\text{NCCH}_2\text{CH}_2 \right]_2 \text{SnBr}_2$ y el aceptor de ácido es trietilamina o piridina.

10). Un método según la reivindicación 6, en



consta de acetato de plata y acetato talioso.

16). Un método según la reivindicación 15, en el que en la reacción se emplea aproximadamente una cantidad estequiométrica de acetato y bromuro de tris(2-cianoetileno)estaño.

5

17). Un método para preparar un compuesto de órganoestaño.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

10

Esta Memoria consta de veintitrés hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 ENE 1957

P. A.