

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

9 MAR 1978	(10) ES	(11) NUMERO	(10) A1
			-461.281
		(12) FECHA DE PRESENTACION	
			2.8.77

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
711.202	3.8.76	EE.UU.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	Co7F	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO PARA PREPARAR UN HALURO DE TRIORGANOESTAÑO"

(71) SOLICITANTE (S)

M&T CHEMICALS INC. (M&T Case)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

American Lane, Greenwich, Connecticut, Estados Unidos de América

(72) INVENTOR (ES)

Melvin Hyman Gitlitz

(73) TITULAR (ES)

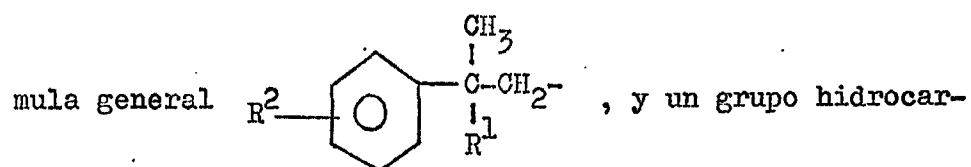
(74) REPRESENTANTE

D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.571)

FUNDAMENTOS

La presente invención se refiere a un método para preparar compuestos de triorganoestaño. La invención se refiere además a un método para preparar una clase específica de haluros de triorganoestaño con gran rendimiento y pureza, usando un método que hasta ahora ha tenido un uso limitado, ya que solo se consideraba apto para un grupo relativamente pequeño de haluros de triorganoestaño.

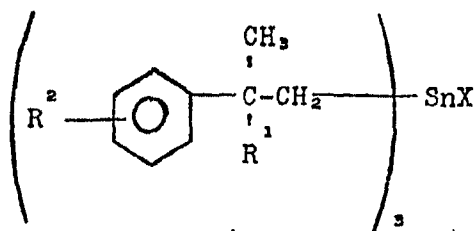
Un método general para preparar haluros de triorganoestaño en los que los grupos hidrocarburo unidos al átomo de estaño son 1) cicloalcohilo, 2) una combinación de cicloalcohilo y alcohilo, ó 3) combinaciones de dos grupos que difieren en peso molecular en al menos 42, está expuesto en las patentes de los EE.UU. 3.607.891 y 3.789.057. Según este método se hace reaccionar un compuesto de tetraorganoestaño, que contiene dos grupos hidrocarburo diferentes, con una cantidad equimolar de un haluro estánnico. Hasta ahora, los intentos de aplicar este método a compuestos de tetraorganoestaño distintos de los tipos expuestos en las dos patentes antes mencionadas han producido mezclas virtualmente inseparables, de al menos dos haluros de triorganoestaño resultantes de la escisión no selectiva de los grupos hidrocarburo unidos al átomo de estaño. Se ha hallado ahora que cuando los compuestos de tetraorganoestaño antes mencionados con tienen tres grupos fenetilo sustituidos en β , de fór-



buro lineal o fenilo, el grupo hidrocarburo no similar es fácilmente escindido y reemplazado por un átomo de halógeno cuando se hace reaccionar el compuesto de tetraorganoestaño con un haluro estánnico. En la fórmula anterior, R^1 puede ser hidrógeno o un radical hidrocarburo lineal. Sorprendentemente, el presente método no es útil cuando el grupo metilo de la anterior fórmula y R^1 son, ambos, hidrógeno.

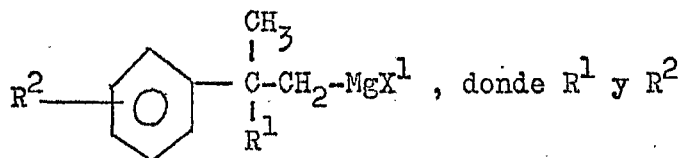
RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un método para preparar compuestos de triorganoestaño de fórmula general:



donde R^1 representa hidrógeno o metilo, R^2 se elige del grupo que consta de hidrógeno, alcohol que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, y X es cloro o bromo, consistiendo esencialmente dicho método en las siguientes etapas:

1. Hacer reaccionar al menos tres moles de un haluro de organomagnesio



son como se han definido antes, por cada mol de un trihaluro de alcoholistaño $R^3\text{SnX}_2^2$, donde X^1 y X^2 se eligen individualmente del grupo que consta de cloro y bromo, y R^3 es fenilo o un grupo hidrocarburo lineal que contiene de 1 a 8 átomos de carbono;

2. Hacer reaccionar el compuesto de tetraorganostaño resultante con una cantidad equimolar de un haluro estánnico anhidro, SnX_4 , en un diluyente de hidrocarburo líquido, y aislar dicho compuesto de triorganostaño combinando la mezcla de reacción con agua o una solución de ácido acuoso diluido.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

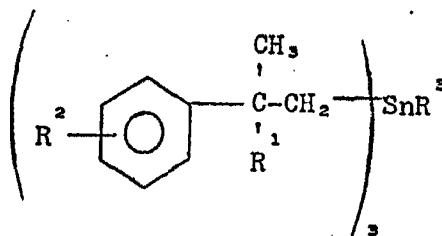
La presente clase haluros de triorganostaño, donde el halógeno es cloro o bromo, se prepara haciendo reaccionar al menos tres moles del correspondiente ha-

luro de organomagnesio $R^2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{l} | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{R}^1 \end{array} - \text{CH}_2 - \text{MgX}^1$ por ca-

da mol de un trihaluro de alcohol- ó fenilestaño $R^3\text{SnX}_2^2$, donde R^3 es fenilo o un hidrocarburo lineal. Cuando R^3 es alcohol, contiene de 1 a 8 átomos de carbono. Alternati-

vamente, R^3 puede contener un doble enlace entre dos átomos de carbono adyacentes. En las fórmulas anteriores, X, X^1 y X^2 se eligen individualmente entre cloro y bromo. Preferiblemente, R^1 es metilo.

La reacción entre el haluro de organomagnesio y el haluro de triorganoestaño produce un compuesto de tetraorganoestaño de fórmula general:



que subsiguientemente se hace reaccionar con una cantidad equimolar de un haluro estánnico SnX_4 . Durante esta reacción, el grupo hidrocarburo representado por R^3 es reemplazado por un átomo de halógeno del haluro estánnico.

El trihaluro de organoestaño R^3SnX_3 se puede preparar haciendo reaccionar el correspondiente haluro de alcohol R^3X^2 con un haluro estannoso SnX_2 , como se describe en la patente de los EE.UU. nº 3.340.283, cuyas secciones pertinentes se incorporan aquí por referencia.

La reacción entre el haluro estánnico y compuesto de tetraorganoestaño se efectúa bajo condiciones anhidras, a temperaturas de aproximadamente -25 a 80°C , preferiblemente de $+25$ a 80°C , en un hidrocarburo disolvente. Disolventes preferidos incluyen pentano, hexano y ciclohexano.

Preferiblemente, el haluro estánnico se disuelve en el hidrocarburo orgánico, y la solución resultante se añade gota a gota a una segunda solución que contiene el compuesto de tetraorganoestaño en el mismo disolvente. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene preferiblemente por debajo de aproximadamente 30°C durante la adición, lo que requiere aproximadamente una hora, tras lo cual la mezcla se calienta a una temperatura de 35 a 80°C. Preferiblemente, la temperatura empleada es la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción. El calentamiento se continúa durante de aproximadamente 15 a 60 minutos, para asegurar una reacción completa. Luego se deja enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, tras lo cual se combina con una o más porciones de agua o una solución de ácido acuoso diluido. El subproducto de la reacción, un trihaluro de monoorganoestaño, R^3SnX_3 , es soluble en la fase acuosa. El producto deseado permanece en el disolvente orgánico, y se aísla fácilmente evaporando el disolvente. No se requiere usualmente más purificación; sin embargo, el producto se puede recrystalizar si se desea. El disolvente orgánico se libera preferiblemente de cualquier agua que quede tras la etapa de extracción. Son adecuados cualesquiera de los agentes químicos de deshidratación usuales, siempre que no reaccione con el haluro de triorganoestaño ni el disolvente. Agentes de secado preferidos incluyen el sulfato de magnesio anhidro, sulfato sódico anhidro y sulfato cálcico anhidro.

El subproducto trihaluro de monoorganoestaño se puede recircular, haciéndolo reaccionar con el compues

to de organomagnesio antes mencionado.

Los presentes haluros de triorganoestaño son sólidos a temperatura ambiente. Los haluros se pueden convertir fácilmente en otros derivados, tal como el óxido, acetato y sulfato, usando reacciones conocidas. El radical aniónico deseado se puede introducir haciendo reaccionar el correspondiente haluro de triorganoestaño, hidróxido, u óxido de bis(triorganoestaño), con el reactivo indicado en la tabla siguiente.

DERIVADO DE ORGA-

<u>NOESTAÑO</u>	+	<u>REACTIVO</u>	→	<u>PRODUCTO DESEADO</u>
Cloruro o bromuro		Acido carboxílico + + aceptor de ácido, p.ej. piridina		carboxilato, p. ej. acetato
"		sal de metal alcalino de un ácido carboxílico		"
"		solución acuosa de hidróxido de metal alcalino		óxido (o hidróxido)
"		alcóxido de metal alcalino o alcohol + + aceptor de ácido (p.ej. una amina)		alcóxido

DERIVADO DE ORGA-

<u>NOESTANÑO</u>	+	<u>REACTIVO</u>	→	<u>PRODUCTO DESEADO</u>
Cloruro o bromuro		fenóxido de metal alcalino o fenol + + aceptor de ácido		fenóxido
"		fluoruro potásico o ácido fluorhídrico		fluoruro
"		sulfuro de metal alcalino		sulfuro
"		sulfato de metal alcalino		sulfato
"		mercaptano + acep tor de ácido		mercaptida
Oxido o hidróxido		ácido o anhídrido carboxílico		carboxilato
"		alcohol (o fenol)		alcóxido (o fe- nóxido)
"		ácido fluorhídrico		fluoruro
"		ácido sulfúrico acu <u>o</u> so diluido (10-25% en peso)		sulfato

DERIVADO DE ORGA-

<u>NOESTAÑO</u>	+	<u>REACTIVO</u>	→	<u>PRODUCTO DESEADO</u>
Oxido o hidróxido		sulfuro de hidróge no		sulfuro
"		alcohol- o aril-mer captano		mercaptida

Las condiciones de reacción, tales como disolventes, temperaturas y tiempos de reacción preferidos para preparar los derivados resumidos en la tabla precedente, son conocidas en la técnica y, por tanto, no requieren descripción detallada en la presente memoria descriptiva. Un tratamiento completo de este tema, junto con numerosas referencias de la bibliografía, está contenido en un artículo por R.D. Ingham y otros que apareció en el número de octubre de 1960 de CHEMICAL REVIEWS (págs. 459-539). Los derivados antes mencionados pueden ser líquidos o sólidos a temperatura ambiente, dependiendo del tipo de sustituyentes representados por X ó Y.

Los compuestos de triorganoestaño preparados según el presente método reprimen eficazmente a los ácaros, cuando se aplican a plantas vivas que son susceptibles de infestación por estos insectos. Este hecho está expuesto en la patente de los EE.UU. nº 3.657.451. Una sola aplicación de estos compuestos a plantas vivas u otros sustratos puede proporcionar una represión residual y extendida de ácaros durante un periodo de tiempo considerable, duración que depende en alguna medida de influencias mecánicas y biológicas, incluyendo el clima. Las formula-

1 ciones que contienen los presentes compuestos de organoes-
taño se pueden aplicar directamente a ácaros.

5 Para preparar composiciones para aplicación a
plantas, el compuesto de organoestaño se aumenta o modifica
a menudo combinándolo con uno o más aditivos o coadyuvantes
de pesticida comúnmente empleados, incluyendo disolventes
orgánicos, agua u otros vehículos líquidos, tensioactivos
para ayudar a dispersar o emulsificar el compuesto de orga-
noestaño, o soportes sólidos en partículas y finamente des-
10 menuzados o divididos. Dependiendo de la concentración del
compuesto de triorganoestaño en estas composiciones, pueden
emplearse sin diluyentes adicionales o como concentrados lí-
quidos que subsiguientemente se diluyen con uno o más líqui-
dos inertes adicionales, para producir las composiciones
15 finales de tratamiento. En las composiciones empleadas como
concentrados, el compuesto de triorganoestaño puede estar
presente a concentraciones de aproximadamente 5 a aproxima-
damente 98% en peso. También se pueden incluir en el concen-
trado otros agentes biológicamente activos que sean quími-
camente compatibles con los presentes compuestos de triorga-
noestaño.

25 La concentración óptimamente eficaz de com-
puestos de estaño a emplear como tóxico en una composición
depende de que el ácaro entre en contacto con o ingiera
el tóxico. El peso real de compuesto que constituye una
dosis eficaz depende primordialmente de la susceptibili-
dad del ácaro al compuesto concreto de triorganoestaño.
Para represión de los ácaros tipo araña, se obtienen bue-
nos resultados con composiciones líquidas o en polvo que
30 contienen tan poco como 25 partes por millón en peso de

tóxico. Las composiciones que contienen hasta 90 por ciento en peso de tóxico se pueden emplear para tratar un área muy infestada.

En la preparación de composiciones en polvo, el compuesto de organoestaño se puede mezclar con muchos soportes sólidos finamente divididos que se emplean comúnmente, tales como tierra de batán, attapulgi-ta, bentonita, pirofilita, vermiculita, tierra de diatomeas, talco, tiza, yeso y serrín de madera. El soporte, usualmente en forma finamente dividida, se muele o mezcla con el tóxico, o se humedece con una dispersión del tóxico en un líquido volátil. Dependiendo de las proporciones relativas de tóxico y soporte, estas composiciones se pueden emplear como concentrados que subsiguientemente se diluyen con soporte sólido adicional, para obtener la cantidad deseada de ingrediente activo. Alternativamente, tales composiciones en polvo concentradas se pueden emplear en combinación con diversos tensioactivos aniónicos, catiónicos o no iónicos conocidos, como agentes emulgentes o dispersantes, para formar concentrados para pulverización. Tales concentrados son fácilmente dispersables en vehículos líquidos, para formar composiciones para pulverización, u otras formulaciones líquidas, que contienen los tóxicos en cualquier cantidad deseada. La elección y concentración de tensioactivo están determinadas por la capacidad del material para facilitar la dispersión del concentrado en el vehículo líquido, para producir la composición líquida deseada. Vehículos líquidos adecuados incluyen el agua, metanol, etanol, isopropanol, metil-etil-cetona, acetona, cloruro de metileno.

clorobenceno, tolueno, xileno y destilados de petróleo. Entre los destilados de petróleo preferidos están aquellos que hierven por debajo de 204°C a presión atmosférica, y que tienen un punto de inflamabilidad por encima de aproximadamente 27°C.

Las composiciones líquidas se pueden preparar también disolviendo uno de los presentes compuestos de triorganoestaño en una mezcla que contiene un líquido orgánico inmiscible con agua y un agente tensioactivo. El concentrado emulsificable resultante se diluye luego más con agua y un aceite, para formar mezclas para pulverización en forma de emulsiones de aceite en agua. En tales composiciones, el vehículo comprende una emulsión acuosa, es decir, una mezcla de disolvente inmiscible con agua, agente emulgente y agua. Los tensioactivos preferidos para estas composiciones son solubles en aceite, e incluyen los productos de condensación de óxidos de alcoholeno con fenoles y ácidos orgánicos e inorgánicos, derivados de polioxietileno de ésteres de sorbitán, alcoholarilsulfonatos, alcoholes-éteres complejos, jabones de caoba y similares. Líquidos orgánicos adecuados a emplear en las composiciones incluyen los destilados de petróleo, hexanol, hidrocarburos halogenados líquidos y aceites orgánicos sintéticos. La concentración de tensioactivo en las dispersiones líquidas y emulsiones acuosas es de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento en peso del peso combinado de tensioactivo y compuesto de triorganoestaño.

Cuando se trabaja según la presente invención, el compuesto de organoestaño, o una composición que

contenga el compuesto, se puede aplicar directamente al ácaro o al sitio a proteger, particularmente plantas y árboles. La aplicación al follaje de plantas se efectúa convenientemente usando espolvoreadores de polvo, pulverizadores de brazo y espolvoreadores de pulverización. Cuando se emplean de esta manera, las composiciones no deben contener ninguna cantidad significativa de diluyentes fitotóxicos. En operaciones a gran escala, se pueden aplicar polvos o pulverizaciones de bajo volumen desde un aeroplano.

El siguiente Ejemplo 1 representa una realización preferida del presente método, y no está destinado a limitar el ámbito de las reivindicaciones adjuntas. Todas las partes y los tantos por ciento son en peso, a no ser que se especifique otra cosa.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1 - Preparación de cloruro de trineofilestaño

A. Preparación de butiltrineofilestaño

A 24,3 g (1 átomo-g) de virutas de magnesio calentadas a una temperatura de 400°C, bajo atmósfera de nitrógeno, se añadió una porción de 25 cc de una solución que contiene 168,6 g (1 mol) de cloruro de neofilo disueltos en 270 cc de tetrahidrofurano anhidro. La reacción se inició usando unas pocas gotas de dibromuro de etileno. La porción restante de la solución de cloruro de neofilo se añadió gradualmente durante un periodo de 1 hora, mientras la mezcla de reacción se calentaba al punto de ebullición. Se continuó el calentamiento duran-

te 2 horas adicionales después de completarse la adición. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, y permanecer a esa temperatura durante aproximadamente 16 horas, durante el cual tiempo se continuó la agitación de la mezcla. Al final de este periodo resultó haber reaccionado todo el magnesio. Una porción de 315 g de la solución resultante, que contenía 0,725 moles de cloruro de neofilmagnesio, se añadió gota a gota a una solución agitada de tricloruro de butilestano (56,4 g, 0,2 moles) disuelto en 250 cc de tolueno seco. La adición requirió 1,5 horas, y se efectuó bajo atmósfera de nitrógeno. Durante la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo por debajo de 45°C. Después de completada la adición, la mezcla de reacción se calentó al punto de ebullición (92°C) durante una hora, y luego se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Se añadió a la mezcla resultante una solución que contenía 250 cc de agua y 25 g de ácido cítrico. Luego, la fase acuosa de la mezcla resultante se separó y se despreció. El agua presente en la fase orgánica del líquido en dos fases resultante se eliminó reuniendo la fase orgánica con una porción de sulfato de magnesio anhidro, que subsiguientemente se eliminó por filtración. El disolvente se evaporó bajo presión reducida, produciendo 133,7 g de un líquido amarillo. El producto se destiló bajo presión reducida (105°C y 0,12 mm Hg) para eliminar subproductos adicionales. El residuo, un líquido que pesaba 111,7 g, se aisló y presentó un índice de refracción (n_D^{26}) de 1,5630. El análisis por cromatografía en fase vapor indicó que el producto tenía una pureza del 94,5%.

B. Escisión de butiltrineofilestaño a cloruro de trineofilestaño.

Una porción de 43,1 g (0,075 moles) del butiltrineofilestaño preparado como se ha descrito en la parte A de este ejemplo se disolvió en 150 cc de hexano. A esta solución se añadió una solución que contenía 19,5 g (0,075 moles) de cloruro estánnico y 100 cc de hexano. La adición requirió 20 minutos, tras lo cual la mezcla resultante se calentó al punto de ebullición (70°C) durante 20 minutos, y luego se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Luego se añadió a la mezcla de reacción una porción de 100 cc de la solución obtenida combinando 8 cc de ácido clorhídrico acuoso 12N y 194 cc de agua, tras lo cual precipitó un sólido blanco. Luego se añadieron 100 cc adicionales del ácido clorhídrico acuoso, y la mezcla se agitó durante cinco minutos. Después se aisló la fase sólida por filtración, y se secó, produciendo 30,0 g de un sólido blanco que funde a 113-116°C. Se halló que el producto contenía 21,85% de estaño y 6,77% de cloro. Los valores calculados para el cloruro de trineofilestaño son 21,44% de estaño y 6,40% de cloro. La cromatografía en fase vapor indicó que el compuesto tenía una pureza del 99,55%.

También se preparó cloruro de trineofilestaño haciendo reaccionar 29,8 g (0,05 moles) de feniltrineofilestaño con 13,0 g (0,05 moles) de cloruro estánnico anhidro disueltos en una mezcla que contenía 75 cc de benceno y 125 cc de hexano. La mezcla resultante se calentó al punto de ebullición (71°C) durante cinco minutos, y luego se hizo reaccionar con una solución de ácido clor

hídrico diluido, para producir cloruro de tri(neofil)es-
taño. El producto presentó un intervalo de fusión de
117-119°C después de una recristalización con 150 cc de
isopropanol.

El feniltrineofilestaño y metiltrineofiles-
taño se prepararon usando un método similar al expuesto
antes para el butiltrineofilestaño.

EJEMPLO 2 - Intento de preparación de cloruro de tri(β -
-fenetil)estaño

Este ejemplo demuestra que el presente méto-
do no es adecuado para preparar un compuesto que es es-
tructuralmente análogo al cloruro de trineofilestaño.

A. Preparación de butil-tri(β -fenetil)es-
taño

A 12,16 g (0,5 átomos-g) de virutas de mag-
nesio, calentadas a una temperatura de 40°C bajo atmósfe-
ra de nitrógeno, se añadió una porción de 20 cc de una
solución que contenía 92,5 g (0,5 moles) de 2-bromoetil-
benceno disueltos en 450 cc de tetrahidrofurano anhidro.
Cuando la reacción se inició, la porción restante de la
solución de 2-bromoetilbenceno se añadió gradualmente du-
rante un periodo de una hora, mientras la mezcla de reac-
ción se calentó al punto de ebullición. Se continuó el
calentamiento durante 45 minutos adicionales, y luego la
mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura am-
biente, momento en que se eliminó una pequeña cantidad
(0,60 g) de magnesio sin reaccionar. Por análisis, se ha-
lló que el producto contenía 0,78 moles de bromuro de β -

-fenetilmagnesio por kilogramo de solución.

Una solución que contenía 22,6 g (0,08 moles) de tricloruro de butilestano y 250 cc de benceno anhidro se añadió gradualmente, durante un periodo de 1 hora, a una porción de la solución de bromuro de β -fenetilmagnesio antes mencionada, que contenía 0,24 moles del compuesto de organomagnesio. El reactor contenía atmósfera de nitrógeno. Durante la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo por debajo de 45°C. Una vez completada la adición, el contenido del reactor se calentó al punto de ebullición durante una hora, y luego se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Se añadió a la mezcla resultante una solución que contenía 300 cc de agua y 25 g de ácido cítrico. La fase acuosa de la mezcla resultante se separó y despreció. El agua presente en la fase orgánica se eliminó usando una porción de sulfato de magnesio anhidro, que subsiguientemente se separó por filtración y se despreció. Luego se evaporó el disolvente bajo presión reducida, produciendo 39,52 g de un líquido amarillo que presentaba un índice de refracción (n_D^{23}) de 1,5722. Se halló que el producto contenía 22,94% de estaño y 0,09% de cloro. Los valores calculados para butil-tri(β -fenetil)estaño son 24,16% de estaño y 0,0% de cloro.

B. Escisión de butil-tri(β -fenetil)estaño a cloruro de tri(β -fenetil)estaño

Una porción de 17,2 g (0,035 moles) del butil-tri(β -fenetil)estaño preparado como se describe en la parte A de este ejemplo se disolvió en 50 cc de penta-

no. A esta solución se añadió una solución que contenía 9,1 g (0,035 moles) de cloruro estánnico y 50 cc de pentano. La adición requirió 20 minutos, tras lo cual la mezcla resultante se calentó al punto de ebullición (40°C) durante 30 minutos, y luego se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Luego se añadió a la mezcla de reacción la mitad de la solución obtenida combinando 4 cc de ácido clorhídrico acuoso 12N y 200 cc de agua, con agitación vigorosa tanto durante la adición como durante tres minutos después. La capa orgánica del líquido en dos fases resultante se aisló y combinó con el resto de la solución de ácido clorhídrico acuoso antes mencionada. La capa orgánica se volvió a aislar, y el agua de la misma se eliminó usando una cierta cantidad de sulfato de magnesio anhidro. Luego se evaporó el pentano bajo presión reducida, produciendo 15,14 g de un líquido amarillo que presenta un índice de refracción (n_D^{24}) de 1,5837.

El análisis del producto por cromatografía en fase vapor reveló dos componentes principales presentes en cantidades equivalentes (48,5 y 45,3% en volumen). El material de partida sin reaccionar constituía 0,8% del total. Esto demuestra que el presente método no se puede emplear para preparar cloruro de tri(β-fenetil)es taño con gran rendimiento y pureza.

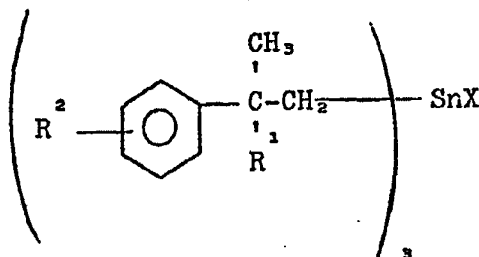
=====

=====

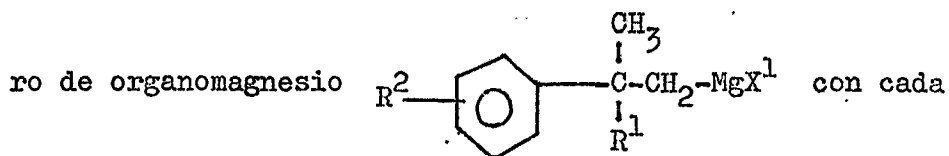
- REIVINDICACIONES -

Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un método para preparar un haluro de triorganoestaño de fórmula general:



donde R^1 representa hidrógeno o metilo, R^2 se elige del grupo que consta de hidrógeno, alcoholo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, y X es cloro o bromo, consistiendo esencialmente dicho método en las siguientes etapas: 1) hacer reaccionar al menos tres moles de un haluro de organomagnesio



mol de un trihaluro de alcoholistaño R^3SnX^2_3 , donde X^1 y X^2 se eligen individualmente del grupo que consta de cloro y bromo, y R^3 es fenilo o un grupo hidrocarburo lineal que contiene de 1 a 8 átomos de carbono; 2) hacer reac-

19

cionar el compuesto de tetraorganoestaño resultante con una cantidad equimolar de un haluro estánnico anhidro, SnX_4 , en un diluyente de hidrocarburo líquido, y aislar dicho compuesto de triorganoestaño combinando la mezcla de reacción con agua o una solución de ácido diluido acuoso.

2^a.- Método según la reivindicación 1^a, donde R^1 es metilo, R^2 es hidrógeno y R^3 se elige del grupo que consta de alcoholilo, alqueniilo y fenilo.

3^a.- Método según la reivindicación 2^a, donde R^3 es metilo, butilo o fenilo.

4^a.- Método según la reivindicación 1^a, donde X , X^1 y X^2 son cloro.

5^a.- Método según la reivindicación 1^a, donde dicho diluyente de hidrocarburo líquido es hexano, heptano, benceno o tolueno.

6^a.- UN METODO PARA PREPARAR UN HALURO DE TRIORGANOESTAÑO.

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

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

Madrid, 20. SEP. 1977

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poderes

