

Concedido el Registro de acuerdo
 MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA los datos que figuran en la pre-
 Registro de la Propiedad Industrial mente descripción y según el con-
 tenido de la Memoria adjunta.



ESPAÑA

5 MAR. 1979

476406	(10) A1
FECHA DE PRESENTACION	
28. DIC. 1978	

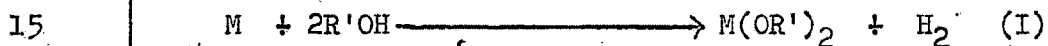
PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 875.271	(32) FECHA 6-2-78	(33) PAIS EE.UU.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION <p style="text-align: center;">"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MERCAPTIDAS DE METALES ALCALI NOTERREOS".</p>		
(71) SOLICITANTE (S) <p style="text-align: center;">PENNWALT CORPORATION</p> <p style="text-align: right;">(IR 2278)</p>		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE <p style="text-align: center;">Three Parkway, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América</p>		
(72) INVENTOR (ES) <p style="text-align: center;">G.H. Reifenberg</p>		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE <p style="text-align: center;">DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ</p> <p style="text-align: right;">(P.- 70.644)</p>		

Antecedentes de la Invención

5 Como se describe en la solicitud de patente de los EE.UU. SN 799.862, asimismo pendiente, presentada el 23 de mayo de 1977, titulada "Composición Termoestabilizadora para Resinas Halogenadas", ciertas mercaptidas de metales alcalinotérreos son particularmente útiles como sinergistas en asociación con ciertos compuestos de organoestaño o antimonio que contienen azufre.

10 En la Solicitud de Patente arriba citada, las mercaptidas de metales alcalinotérreos se preparan de acuerdo con las reacciones siguientes, en las que M es el metal alcalinotérreo:



20 La economía de la realización de tales reacciones comercialmente está lejos de ser ideal, dado que los metales, M, son costosos. Otros métodos conocidos por los que se pueden preparar convenientemente ciertos alcóxidos metálicos han sido resumidos por D.C. Bradley en "Progress in Inorganic Chemistry", Vol. 2 (editado por F.A. Cotton, Interscience Publishers, Inc, Nueva York, NY, 1960, págs. 25 303 y siguientes). Sin embargo, el único método citado por Bradley para preparar los alcóxidos de metales alcalinotérreos implica partir del metal, lo que es comercialmente antieconómico.

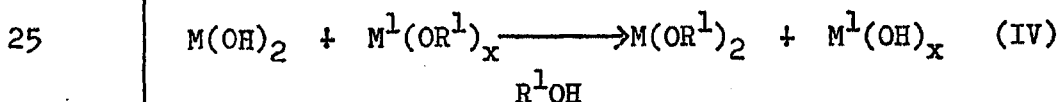
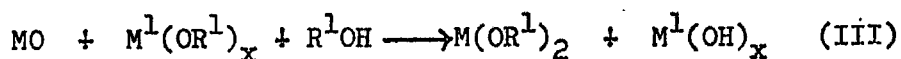
30 Los óxidos e hidróxidos (hidratados o anhidros)

de los metales alcalinotérreos representan una fuente de coste mucho menor para el metal M que el metal libre propiamente dicho.

5 El procedimiento de esta invención proporciona un método para preparar la mercaptida deseada partiendo del correspondiente óxido o hidróxido metálico; un alcóxido relativamente poco costoso de magnesio, aluminio o calcio; y un alcohol económico. El otro material de partida requerido es un mercaptano de la correspondiente mercaptida me-
10 tállica deseada.

Resumen de la Invención

15 El procedimiento de esta invención proporciona un método simple en dos etapas para preparar las mercaptidas de metales alcalinotérreos deseados útiles como sinergistas para estabilizadores de organoestaño. El procedimiento proporciona excelentes rendimientos con economías sustanciales sobre otros métodos actualmente conocidos. En la
20 primera etapa, se forma un alcóxido, $M(OR^1)_2$ por una de las reacciones siguientes:



en las que:

M^1 es Mg, Al, ó Ca;

M es Ca, Sr, ó Ba;

R¹ es un radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y se selecciona del grupo constituido por alcoholilo, cicloalcoholilo, o aralcoholilo, opcionalmente sustituido con grupos inertes que no interfieren tales como halógeno y alcoxi; y, x es igual a la valencia de M¹.

En la segunda etapa, se produce la mercaptida del metal deseado de acuerdo con la reacción:



en la que:

R es un radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono y se selecciona del grupo constituido por alcoholilo, cicloalcoholilo, arilo y alcoholilarilo mixto, pudiendo tener opcionalmente dichos radicales de hidrocarburo un sustituyente que no interfiere seleccionado del grupo constituido por halógeno, -XH, -XR²,

$\begin{matrix} Y \\ || \\ -X-CR^2 \end{matrix}$ y $\begin{matrix} Y \\ || \\ -C-XR^2 \end{matrix}$, donde R² es un radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y se selecciona del grupo constituido por alcoholilo, alqueniilo, cicloalcoholilo, arilo y alcoholilarilo mixto con la condición de que R² puede estar sustituido adicionalmente con sustituyentes inertes y X e Y se seleccionan independientemente del grupo constituido por oxígeno y azufre.

El alcóxido de partida M¹(OR¹)_x se puede preparar fácilmente por cierto número de métodos conocidos. Véase Bradley, "Progress in Inorganic Chemistry", Vol.2, ya citado en "Antecedentes de la Invención", arriba.

El procedimiento de esta invención se define

como un procedimiento para preparar mercaptidas de metales alcalinotérreos de la fórmula general $M(SR)_2$, donde M se selecciona del grupo constituido por bario, estroncio, y calcio, y R es un radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono y se selecciona del grupo constituido por alcoholo, cicloalcoholo, arilo y alcoholarilo mixto, pudiendo tener opcionalmente dichos radicales de hidrocarburo un sustituyente que no interfiere seleccionada del grupo constituido por halógeno, $-XH$, $-XR^2$,

10 $-X-\overset{Y}{\parallel}CR^2$ y $-\overset{Y}{\parallel}C-XR^2$ donde R^2 es un radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y se selecciona del grupo constituido por alcoholo, alqueno, cicloalcoholo, arilo y alcoholarilo mixto con la condición de que R^2 puede estar sustituido adicionalmente con sustituyentes inertes y X e Y se seleccionen independientemente del grupo constituido por oxígeno y azufre, que comprende:

(1) formar una mezcla de reacción de:

(a) un alcóxido metálico de la fórmula general $M^1(OR^1)_x$, en la que M^1 se selecciona del grupo constituido por magnesio, aluminio o calcio con la condición de que cuando M^1 es calcio M es bario o estroncio; R^1 es un radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y se selecciona del grupo constituido por alcoholo, cicloalcoholo o aralcoholo con la condición de que el radical de hidrocarburo puede estar sustituido con sustituyentes inertes o que no interfieren; y x es un número igual a la

valencia de M^1 ; y

(b) un óxido o hidróxido metálico de la fórmula MO ó $M(OH)_2$, en las que M se selecciona del grupo constituido por bario, estroncio o calcio; y

(c) un alcohol de la fórmula general R^1OH en la que R^1 es como se ha definido arriba;

(2) someter la mezcla de reacción de (1) a condiciones de reacción que incluyen calentar la mezcla durante un tiempo suficiente para proporcionar $M^1(OH)_x$ y un alcóxido metálico de la fórmula general $M(OR^1)_2$;

(3) formar una mezcla de reacción de: (a) el alcóxido metálico $M(OR^1)_2$ de la etapa (2), y (b) un mercaptano de la fórmula general RSH , en la que R es como se define arriba;

(4) someter la mezcla de (3) a condiciones de reacción que proporcionan la mercaptida del metal alcalinotérrico de la fórmula general $M(SR)_2$; y posteriormente

(5) separar la mercaptida del metal $M(SR)_2$ de la mezcla de la etapa (4).

Es preferible, que el alcohol, R^1OH que interviene en la reacción III anteriormente citada esté presente en un exceso molar para servir como disolvente para la reacción. En la reacción IV anterior el alcohol sirve solamente como disolvente.

Se prefiere que R^1 se seleccione del grupo arriba indicado a fin de proporcionar un alcóxido $M(OR^1)_x$ que es más soluble que el hidróxido $M^1(OH)_x$ en la mezcla de la etapa (2), para facilitar la separación del alcóxido $M(OR^1)_x$ de la mezcla, en el supuesto de que el alcóxido se

áisle de la mezcla antes del comienzo de la etapa 3.

En la etapa (2) anterior, la mezcla de reacción se calienta preferiblemente a la temperatura del punto de ebullición del alcohol R^1OH durante un tiempo suficiente para completar sustancialmente la reacción.

Se prefiere que M sea bario o calcio, mientras que son preferibles magnesio o aluminio para $M^1.R^1$ es preferiblemente un grupo alcohol de 1 a 8 átomos de carbono que puede estar sustituido opcionalmente con sustituyentes inertes o que no interfieren.

Después de la etapa (2) anterior, se prefiere separar el alcóxido $M(OR^1)_2$ de la mezcla de la etapa (2) antes de formar la mezcla de reacción de la etapa (3).

15

Descripción de las Realizaciones

Preferidas

En la práctica preferida de esta invención, las dos sustancias reaccionantes (de acuerdo con la reacción III ó IV anterior) se añaden al reactor en la relación de x moles de MO ó x/2 moles de $M(OH)_2$ por mol de $M^1(OR^1)_x$. En la reacción III se añade suficiente alcohol R^1OH para proporcionar al menos x moles (y preferiblemente más, actuando el exceso como disolvente para la reacción como en la reacción IV). La mezcla de reacción se calienta a la temperatura del punto de ebullición del alcohol durante un período de tiempo comprendido entre aproximadamente 10 minutos y aproximadamente 5 horas, típicamente de 30 minutos a aproximadamente 90 minutos, a fin de asegurar que se complete la precipitación de $M^1(OH)_x$. La fuerza impulsora

30

de la reacción III ó IV es la precipitación del hidróxido de M^1 . El alcóxido $M(OR^1)_2$, que debe ser generalmente soluble en el disolvente en orden a permitir la separación de $M^1(OH)_x$, $M^1(OR^1)_x$, MO y $M(OH)_2$, puede ser soluble o no en R^1OH , siendo el único requerimiento que $M^1(OH)_x$ sea menos soluble a fin de que la reacción III ó IV pueda desplazarse completamente a la derecha (o de un modo casi total). El hidróxido, $M^1(OH)_x$, se separa usualmente de la solución del alcóxido $M(OR^1)_2$ por filtración, sea en caliente o en frío. Subsiguientemente, el alcóxido $M(OR^1)_2$ puede precipitar parcial o enteramente de la solución. Esto no es crítico y no tiene importancia alguna para el éxito de esta invención. En cualquier caso, aquél puede utilizarse en la reacción con RSH para producir las mercaptidas.

En la práctica preferida de la reacción V, el mercaptano RSH puede añadirse puro, o como una solución en R^1OH , o como una solución en un disolvente inerte tal como pentano, hexano, heptano, ciclohexano, benceno, tolueno, etc (preferiblemente uno cuyo intervalo de ebullición es aproximadamente el mismo que el de R^1OH , o inferior). La temperatura de la reacción puede estar comprendida entre aproximadamente 0° y el punto de ebullición del disolvente. El intervalo de temperatura preferido es de aproximadamente 15° a aproximadamente $60^\circ C$. La relación molar de mercaptano RSH a alcóxido metálico $M(OR^1)_2$ puede estar comprendida entre $> 2:1$ y $2:1$, siendo la relación preferida $2:1$.

Al final de la reacción, la mezcla de reacción es usualmente clara e incolora. Si dicha mezcla es turbia,

o si está presente un ligero precipitado, puede clarificarse por filtración. El filtrado se separa luego de materias volátiles a vacío para proporcionar la mercaptida metélica deseada.

5 Es también posible llevar a cabo las reacciones III ó IV y V secuencialmente sin separar el hidróxido $M^1(OH)_x$ al final de la reacción III ó IV. Dicho compuesto se separa después al final de la reacción V, antes de la separación del disolvente. Sin embargo, este procedimiento
10 en un solo recipiente no proporciona usualmente un producto de calidad tan satisfactoria.

 Con objeto de demostrar más claramente el procedimiento de esta invención, se presentan los ejemplos siguientes. Estos no deben interpretarse como limitantes del
15 alcance de esta invención.

Ejemplo 1

20 En un matraz de un litro, provisto de tres bocas, equipado con un agitador mecánico, condensador de agua, y embudo de adición, se ponen 1,22 g (0,05 moles) de limaduras de magnesio, 100 ml de metanol, y un pequeño cristal de yodo. La mezcla de reacción se calienta cuidadosamente, y en 5-10 minutos se produce un desprendimiento
25 enérgico de hidrógeno obteniéndose el alcóxido, $Mg(OCH_3)_2$. Se retira la fuente de calor y en otros 10 minutos se disuelve la totalidad del magnesio. La mezcla se calienta a reflujo durante 30 minutos para asegurarse de que la reacción sea completa, y luego se deja enfriar a la temperatura ambiente.

5 En un recipiente separado, en atmósfera de nitrógeno, se preparará una solución de óxido de bario en metanol disolviendo 15,33 g (0,10 moles) de óxido de bario en 150 ml de metanol. La disolución, que es muy exotérmica, se deja transcurrir durante 10 minutos, pasado cuyo tiempo se filtra la solución a fin de separar una pequeña cantidad de insolubles. El filtrado claro se pone en un embudo de adición y se añade a lo largo de un período de 45 minutos a la solución de metóxido de magnesio preparada en la primera etapa.

10 La mezcla se calienta a reflujo durante 2,5 horas, en el transcurso de cuyo tiempo precipita hidróxido de magnesio. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se filtra la mezcla.

15 El filtrado claro se pone en un matraz de un litro, provisto de tres bocas, equipado con un agitador mecánico, condensador de agua, y embudo de adición. En el embudo de adición se pone una solución de 40,87 g (0,20 moles) de tioglicolato de isooctilo en 100 ml de metanol, y luego se añade durante un período de 45 minutos a la solución de reacción. La solución resultante se concentra a presión reducida para dar esencialmente un rendimiento cuantitativo de bis(isooctil-tioglicolato) de bario.

25 Análisis: Calculado para $C_{20}H_{38}BaO_4S_2$: S (mercapto), 11,79
Encontrado: S (mercapto), 10,31

Ejemplo 2

Se prepara una solución de metóxido de magnesio como se ha descrito en el Ejemplo 1 a partir de 1,22 g (0,05 moles) de limaduras de magnesio y 100 ml de metanol. Se añade a esta solución, en un período de 45 minutos, una solución filtrada de 15,33 g (0,10 moles) de óxido de bario en 150 ml de metanol, preparada como se describe en el Ejemplo 1. La mezcla se calienta a reflujo durante 1,5 horas, se enfría a la temperatura ambiente, y se filtra para separar el hidróxido de magnesio. El filtrado claro se transfiere a un matraz de tres bocas, de un litro de capacidad, equipado con un agitador mecánico, condensador de agua y embudo de adición. Se añade una solución de 40,87 g (0,20 moles) de tioglicolato de isooctilo en 100 ml de metanol durante un período de 45 minutos. Después de agitar durante una hora, se filtra la solución ligeramente turbia y se añaden como diluyente 54,0 g de dietilenglicol dimetil éter (diglyme). Se separa el metanol a presión reducida para dar aproximadamente una mezcla 1:1 bis(isooctil tioglicolato)de bario/diglyme, que pesa 96,4 g. Esta mezcla contiene 48% de bis(isooctil tioglicolato) de bario por valoración con una solución estándar de yodo.

25

Ejemplo 3

El procedimiento de este Ejemplo es idéntico al descrito para el Ejemplo 1 excepto que se utilizan 2,02 g (0,05 moles) de limaduras de calcio metálico en lugar de

30

22128

limaduras de magnesio. Se obtienen 51,3 g de bis(isooctil tioglicolato) de bario. El rendimiento es aproximadamente 94%.

5

Ejemplo 4

10

15

20

Se prepara una solución de metóxido de magnesio en metanol como se describe en el Ejemplo 1 a partir de 1,22 g (0,05 moles) de limaduras de magnesio y 150 ml de metanol. A esta solución se añade óxido de bario sólido (15,33 g, 0,10 moles). La mezcla se calienta a reflujo durante 2,5 horas, se enfría a la temperatura ambiente, y se filtra para separar el hidróxido de magnesio. El filtrado claro se pone en un matraz de tres bocas, de un litro de capacidad, equipado con un agitador mecánico, embudo de adición, y condensador de agua. Se añade una solución de 40,87 g (0,20 moles) de tioglicolato de isooctilo en 150 ml de metanol en el transcurso de 45 minutos. Después de agitar durante 1 hora más, la solución ligeramente turbia se filtra y el filtrado se concentra a presión reducida para proporcionar un rendimiento esencialmente cuantitativo de bis(isooctil tioglicolato) de bario.

25

Análisis: Calculado para $C_{20}H_{38}BaO_4O_2$: S (mercapto), 11,79
Encontrado: S (mercapto), 10,23

Ejemplo 5

30

Se prepara una solución de metóxido de magnesio en metanol como se describe en el Ejemplo 1 a partir de

22128

1,22 g (0,05 moles) de limaduras de magnesio y 150 ml de metanol. Se añade óxido de bario (15,33 g, 0,10 moles), seguido por calentamiento a reflujo durante 2,5 horas. Después de enfriar la mezcla a la temperatura ambiente, se filtra para separar el hidróxido de magnesio. El filtrado se transfiere a un matraz de tres bocas, de un litro de capacidad, equipado con un agitador mecánico, embudo de adición, y condensador de agua, y se añade una solución de 38,46 g (0,20 moles) de dodecil mercaptano en una mezcla metanol-hexano (100 ml: 30 ml) a lo largo de un período de 45 minutos. Después de agitar durante una hora, se concentra la solución a presión reducida para dar 49,4 g (rendimiento del 95%) de bis(dodecil-mercaptida) de bario.

15 Análisis: Calculado para $C_{24}H_{50}BaS_2$: S (mercapto), 12,33
Encontrado: S (mercapto), 10,58

Ejemplo 6

20 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 4, excepto que se utiliza aluminio (con trazas de $HgCl_2$ como catalizador) en lugar de magnesio, calcio en lugar de bario, y etanol en lugar de metanol, se obtiene bis(isooctil tioglicolato) de calcio.

25

Ejemplo 7

30 Siguiendo el procedimiento reseñado en el Ejemplo 6, excepto que se utiliza estroncio en lugar de calcio, y metanol en lugar de etanol, se obtiene bis(isooctil tioglicolato)

colato de estroncio).

Ejemplo 8

5

Siguiendo el procedimiento reseñado en el Ejemplo 4, excepto que se utiliza mercaptosuccinato de dibutilo en lugar de tioglicolato de isooctilo, se obtiene bis(dibutil mercaptosuccinato) de bario.

10

Ejemplo 9

15

Siguiendo el procedimiento reseñado en el Ejemplo 7, excepto que se utiliza mercaptosuccinato de dipropilo en lugar de tioglicolato de isooctilo, se obtiene bis(dipropil mercaptosuccinato) de estroncio.

Ejemplo 10

20

Siguiendo el procedimiento reseñado en el Ejemplo 6, excepto que se utiliza 3-mercaptopropionato de isooctilo en lugar de tioglicolato de isooctilo, se obtiene bis(isooctil 3-mercaptopropionato) de calcio.

Ejemplo 11

25

Siguiendo el procedimiento reseñado en el Ejemplo 4, excepto que se utiliza aluminio (con trazas de HgCl_2 como catalizador) en lugar de magnesio, y 3-mercaptopropionato de isooctilo en lugar de tioglicolato de isooctilo, se obtiene bis(isooctil 3-mercaptopropionato) de ba-

30

rio.

Ejemplo 12

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se emplean los grupos R enumerados abajo en (RSH) en sustitución del empleado en el Ejemplo 1:

metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo- terc.butilo, neopentilo, hexilo, 10 octilo, decilo, dodecilo, tridecilo, hexadecilo, octadecilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, bencilo, β -feniletilo, β -fenilpropilo, γ -fenilpropilo, 2-hidroxi- etilo, 2-etoxietilo, carboetoximetilo, carbooctoximetilo, 1-carbooctoxietilo, 2-carbooctoxietilo, 2-dimetilamino- etilo, 2-esteroxietilo, 2-acetoxietilo, 2,3-diacetoxipro- 15 pilo, 2,3-dilauroxipropilo, 2-hidroxi-3-octoxipropilo, 4-metilciclohexilo, 4-metoxiciclohexilo, 2-metoxiciclopentilo, p-fenilbencilo, o-metoxibencilo, fenilo, tolilo, neftilo, 1,2-dicarbobotoxietilo, 1,1-dicarbobotoximetilo, 20 1-carbobotoxi-2-carbooctoxietilo, 1-carbometoxi-1-carbooctoximetilo, 2-metilmercaptoetilo, 2-tiocarbooctoxietilo, y tiocarbobotibutoximetilo.

En todos los casos, se obtiene la correspondiente mercaptida de bario.

25

Ejemplo 13

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se emplean los grupos R¹ siguientes en sustitución del metilo del Ejemplo 1:

30

22128

etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec. butilo, terc. butilo, neopentilo, hexilo, octilo, laurilo, oleilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, bencilo, β -feniletilo, β -fenilpropilo, γ -fenilpropilo, 2-metoxietilo, 2-cloroetilo, 2-fenoxietilo, 2-metoxipropilo, 2-butoxipropilo, 2-dimetilaminoetilo, 3-dietilaminopropilo, 2(2'-etoxietoxi)-etilo, p-fenilbencilo, p-metilbencilo, o-etilbencilo.

En todos los casos, se obtiene la mercaptida deseada, bis(isooctil tioglicolato) de bario.

Ejemplo 14

Se prepara una solución de metóxido de magnesio como se describe en el Ejemplo 1 a partir de 1,22 g (0,05 moles) de limaduras de magnesio y 150 ml de metanol. A esta solución se añade hidróxido de bario sólido (8,57 g, 0,05 moles). La mezcla se calienta a reflujo durante 2,5 horas, se enfría a la temperatura ambiente y se filtra para separar hidróxido de magnesio. El filtrado claro se pone en un matraz de tres bocas de 1 litro de capacidad, equipado con un agitador mecánico, embudo de adición, y condensador de agua. Se añade una solución de 20,43 g (0,10 moles) de tioglicolato de isooctilo en 150 ml de metanol en el transcurso de 45 minutos. Después de agitar durante 1 hora más, la solución ligeramente turbia se filtra y el filtrado se concentra a presión reducida para proporcionar un rendimiento esencialmente cuantitativo de bis(isooctil tioglicolato) de bario.

Ejemplo 15

5 Siguiendo el procedimiento reseñado en el Ejemplo 14 excepto que se utiliza hidróxido de calcio (3,71 g, 0,05 moles) en lugar de hidróxido de bario, se obtiene bis(isooctil tioglicolato) de calcio con rendimiento esencialmente cuantitativo.

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 procedimiento para preparar mercaptidas de metales alcalinotérreos de la fórmula general $M(SR)_2$, en la que M se selecciona del grupo constituido por bario, estroncio y calcio, y R es un radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono y se selecciona del grupo constituido por alcoholo, cicloalcoholo, arilo y alcoholarilo mixto, pudiendo dichos radicales de hidrocarburo tener opcionalmente un sustituyente que no interfiere seleccionado del grupo constituido por halógeno

$-XH$, $-XR^2$, $-X-\overset{Y}{\parallel}CR^2$ y $-\overset{Y}{\parallel}C-XR^2$, donde R^2 es un radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y se selecciona del grupo constituido por alcoholo, alqueno, cicloalcoholo, arilo y alcoholarilo mixto con la condición de que R^2 puede estar sustituido adicionalmente con sustituyentes inertes y X e Y se seleccionan independientemente del grupo constituido por oxígeno y azufre, que comprende:

(1) formar una mezcla de reacción de: (a) un alcóxido metálico de la fórmula general $M^1(OR^1)_x$, en la que M^1 se selecciona del grupo constituido por magnesio, aluminio o calcio con la condición de que cuando M^1 es calcio M es bario o estroncio; R^1 es un radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y se selecciona del grupo constituido por alcoholo, cicloalcoholo, o aralcoholo

con la condición de que el radical de hidrocarburo puede estar sustituido con sustituyentes inertes, o que no interfieren; y x es un número igual a la valencia de M^1 ; y (b) un óxido o hidróxido metálico de la fórmula MO ó $M(OH)_2$, en las que M se selecciona del grupo constituido por bario, estroncio o calcio; y (c) un alcohol de la fórmula general R^1OH en la que R^1 es como se define arriba; (2) someter la mezcla de reacción de (1) a condiciones de reacción que incluyen calentar la mezcla durante tiempo suficiente para proporcionar $M^1(OH)_x$ y un alcóxido metálico de la fórmula general $M(OR^1)_2$; (3) formar una mezcla de reacción de: (a) el alcóxido metálico $M(OR^1)_2$ de la etapa (2), y (b) un mercaptano de la fórmula general RSH , en la que R es como se define arriba; (4) someter la mezcla de (3) a condiciones de reacción que proporcionan la mercaptida de metal alcalinotérreo de la fórmula general $M(SR)_2$; y posteriormente (5) separar la mercaptida metálica $M(SR)_2$ de la mezcla de la etapa (4).

2a.- El procedimiento que se define en la reivindicación 1a, en el que R^1OH en la etapa (1) (c) está presente en un exceso molar para proporcionar un disolvente para la reacción.

3a.- El procedimiento que se define en la reivindicación 1a, en el que R^1 se selecciona del grupo arriba indicado para proporcionar un alcóxido $M(OR^1)_x$ que es más soluble que el hidróxido $M^1(OH)_x$ en la mezcla de la etapa (2), para facilitar la separación del alcóxido $M(OR^1)_x$ de la mezcla, en el supuesto de que el alcóxido se aisle de la mezcla antes de comenzar la etapa (3).

30

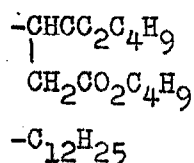
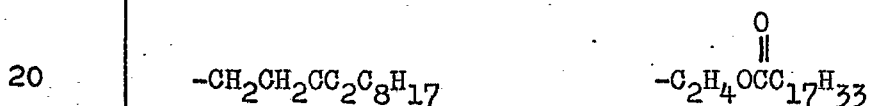
4a.- El procedimiento que se define en la rei-

vindicación 1ª, en el que en la etapa (2) la mezcla de reacción se calienta a la temperatura del punto de ebullición del alcohol R^1OH durante un tiempo suficiente para completar sustancialmente la reacción.

5 5ª.- El procedimiento que se define en la reivindicación 1ª, en el que M es bario o calcio y M^1 es magnesio o aluminio.

10 6ª.- El procedimiento que se define en la reivindicación 1ª, en el que M es bario o calcio, M^1 es magnesio o aluminio, y R^1 es un grupo alcohilo de 1 a 8 átomos de carbono que puede estar sustituido opcionalmente con sustituyentes inertes o que no interfieren.

15 7ª.- El procedimiento que se define en la reivindicación 1ª, en el que R se selecciona del grupo constituido por:



25

30 8ª.- El procedimiento que se define en la reivindicación 7ª, en el que M es bario o calcio, M^1 es magnesio o aluminio, y R^1 es un grupo alcohilo de 1 a 8 átomos de carbono sustituido opcionalmente con sustituyentes inertes o que no interfieren.

9ª.- El procedimiento que se define en la reivindicación 7ª, en el que M es bario, M¹ es magnesio, R¹ es metilo o etilo.

5 10ª.- El procedimiento que se define en la reivindicación 8ª, en el que R¹ se selecciona del grupo arriba indicado para proporcionar un alcóxido M(OR¹)₂ que es más soluble que el hidróxido M¹(OH)_x en la mezcla de la etapa (2), para facilitar la separación del alcóxido M(OR¹)₂ de la mezcla, en el supuesto de que el alcóxido se síle de la mezcla antes de comenzar la etapa (3), y el alcohol R¹OH en la etapa (1) (c) de la reivindicación 1ª está presente en un exceso molar para proporcionar un disolvente para la reacción.

15 11ª.- El procedimiento que se define en la reivindicación 1ª, en el que después de la etapa 2, el alcóxido M(OR¹)₂ se separa de la mezcla de la etapa (2) antes de formar la mezcla de reacción de la etapa (3).

20 12ª.- Un procedimiento para preparar mercaptidas de metales alcalino-térreos.

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

Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 28.DIC.1978

P.A.

Oscar de Elizaburu
Por Poder

