

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 000 747
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78100533.5

(51) Int. Cl.²: C 07 F 7/22

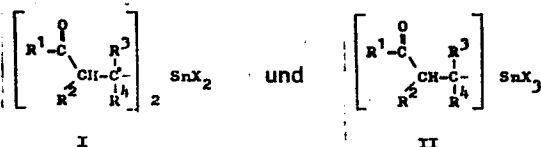
(22) Anmeldetag: 28.07.78

(30) Priorität: 09.08.77 DE 2735757

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.02.79 Patentblatt 79/4(64) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESellschaft
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)(72) Erfinder: Korbanks, Helmut, Dr.
Birkenstrasse 24
D-8901 Adelsried(DE)(72) Erfinder: Scheidl, Franz, Dr.
Hans-Fischer-Strasse 4
D-8906 Gersthofen(DE)

(64) Neue Organozinnhalogenide und Verfahren zu deren Herstellung.

(57) Es wird ein Gemisch von neuen Organozinnhalogeniden hergestellt die durch die allgemeinen Formeln

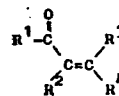


charakterisiert werden, in denen

R¹ OH, Halogen, Amino, ein Alkyl- oder Arylaminoest, ein O-Alkylrest oder ein O-Arylrest ist,
R² bis R⁴ gleich oder verschieden sein können und die Bedeutung von
O bis 2 Wasserstoffatomen sowie Alkylresten mit 1 bis 20 C-Atomen haben, wobei jedoch mindestens einer dieser Reste eine

O
|
-(CH₂)_n-C-R¹-Gruppe, in der n eine Zahl von 1 bis 15 ist, darstellt,
Für Chlor, Brom oder Jod steht
X
und die sich in den beiden Gemischkomponenten I und II entsprechenden Reste R¹ bis R⁴ und X stets gleich sind. Das

Verfahren zur Herstellung dieses Gemisches besteht darin, daß man ein Olefin der allgemeinen Formel



mit metallischem Zinn und wäßrigem oder gasförmigem Halogenwasserstoff, bei Temperaturen zwischen etwa 0 und 150°C miteinander umsetzt. Die neuen Organozinnhalogenide stellen wertvolle Zwischenprodukte dar, die sich z. B. zur Synthese von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln und als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Wärmestabilisatoren für die Kunststoffverarbeitung eignen.

EP 0 000 747 A1

- 1 -

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 77/F 810

Neue Organozinnhalogenide und Verfahren zu deren
Herstellung

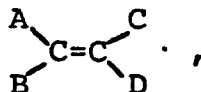
Die Erfindung betrifft neue Organozinnhalogenide und ein Verfahren zu deren Herstellung.

Die bekannten technischen Verfahren zur Herstellung
5 von Organozinnhalogeniden, wie Dibutylzinndichlorid, Monobutylzinndichlorid oder Dioctylzinndichlorid sind sehr aufwendig sowie z. T. gefährlich und daher kostspielig, da sie auf der Grignard-, Aluminiumalkyl- oder Wurtz-Synthese basieren. Nach diesen Synthesen
10 werden aus Alkyl- oder Arylchloriden und Zinntetrachlorid (Grignard, Wurtz) bzw. aus Aluminiumalkylen und Zinntetrachlorid Tetraalkyl- oder Tetraarylverbindungen hergestellt, die dann durch Komproportionsverfahren mit Zinntetrachlorid in die gewünschten
15 Tri-, Di- und Monoorganozinnchloride überführt werden.

Weniger problematisch sind andere, auf metallischem Zinn basierende Verfahren. Nach dieser Direkt-Synthese setzt man Zinn mit Alkylhalogeniden zu Alkylzinnhalogeniden
20 um. Die Darstellungsmethode hat jedoch verschiedene Nachteile, etwa die erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen, insbesondere beim Einsatz von Alkylchloriden, und die Notwendigkeit der Verwendung von Katalysatoren

wie N- und P-haltigen Verbindungen zusammen mit Jod-
 verbindungen (DT-ASS 1 240 081 und 1 274 580),
 organischen Phosphiten (DT-OS 1 468 494), Ammonium-
 oder Phosphoniumverbindungen (DT-AS 1 277 255 und
 5 DT-OS 1 817 549), Gemischen aus metallischem Magnesium
 und Jod oder Alkyljodiden (US-PS 3 440 255) usf.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Organo-
 zinnhalogeniden besteht darin, metallisches Zinn und
 10 Halogenwasserstoff mit aktivierten Olefinen umzusetzen.
 Es sind dies Olefine der allgemeinen Formel

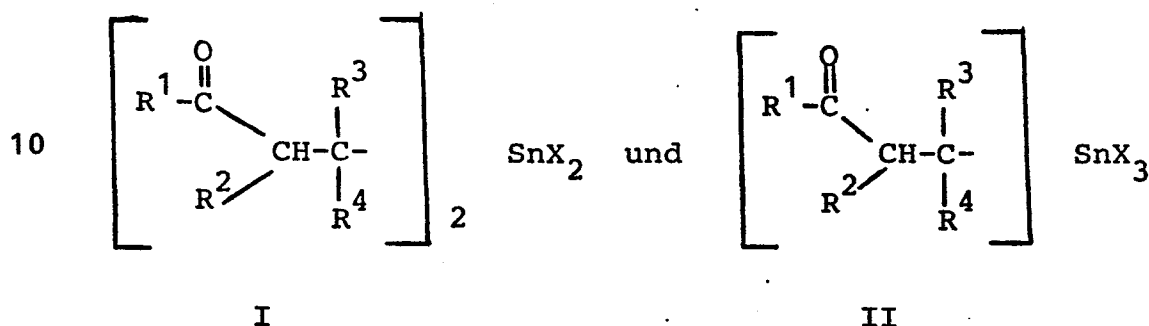


15 in der B, C und D für Wasserstoff oder einen Kohlen-
 wasserstoffrest stehen und der Rest A, gegebenenfalls
 aber auch noch der Rest B eine der olefinischen Doppel-
 bindung benachbarte Carbonylgruppe
 20 enthält (DT-OS 2 607 178). Die nach diesem Verfahren
 in hohen Ausbeuten herstellbaren Mischungen aus
 Organozinndi- und-trihalogeniden sind jedoch in
 manchen Fällen, insbesondere wenn bei höheren Tempe-
 raturen umgesetzt wird, durch in Nebenreaktionen
 gebildete Polymere der Ausgangsolefine verunreinigt,
 25 und diese Nebenprodukte lassen sich praktisch nicht
 abtrennen. Wenn sie im Verlauf der Weiterverarbeitung
 der Organozinnhalogenide auf Organozinnstabilisatoren
 mit diesen in Kunststoffmassen gelangen, führt dies
 zu im allgemeinen unerwünschten Trübungen der Massen.

30 Es wurde nun gefunden, daß bei Einsatz andersartiger
 Olefine, die zwar in Nachbarstellung zur olefinischen
 Doppelbindung ebenfalls eine Carbonylgruppe enthalten,
 jedoch zusätzlich durch mindestens eine, der Doppel-
 35 bindung nicht benachbarte Carboxylatgruppe substituiert
 sind, überraschenderweise von Polymerisaten der be-

treffenden Olefine freie, bisher nicht beschriebene Organozinnhalogenide in Form von Mischungen aus Di- und Trihalogeniden herstellbar sind.

- 5 Die neuen Organozinnhalogenide besitzen die allgemeinen Formeln



15 in denen

R^1 OH, Halogen, NH_2 , ein Alkyl- oder Arylamino-
rest, ein O-Alkylrest oder ein O-Arylrest
ist, wobei die beiden letztgenannten Reste
20 auch aryl- bzw. alkylsubstituiert sein können
und sowohl als solche als auch in der aryl-
bzw. alkylsubstituierten Form als zusätzliche
Substituenten gegebenenfalls noch Halogen
oder eine Hydroxyl-, Thioäther-, Äther-
25 und/oder Carboxylgruppe tragen,

R^2 bis R^4 gleich oder verschieden sein können und die
Bedeutung von 0 bis 2 Wasserstoffatomen sowie
Alkylresten mit 1 bis 20 C-Atomen haben,
30 wobei jedoch mindestens einer dieser Reste
eine $\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}\text{R}^1$ -Gruppe, in der n eine Zahl von 1
bis 15 ist, darstellt,

35 X für Chlor, Brom oder Jod steht

und die sich in den beiden Gemischkomponenten I und II

- 4 -

entsprechenden Reste R^1 bis R^4 und X stets gleich sind.

Beispiele für R^1 sind $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{J}$, Alkyl- und

5 Arylaminoreste wie $-\text{NH}(\text{CH}_3)$, $-\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 $-\text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_7)$,

10 O-Alkylreste wie $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OC}_8\text{H}_{17}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$,

$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$,

15 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$,

$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$,

und O-Arylreste wie $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$,

20 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{CH}_3$,

25 $-\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_7$

Beispiele für R^2 bis R^4 sind mindestens ein Rest der Struktur

30 $-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}^1$ mit $n = 1$ bis 15, z.B. $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$,

$-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{C}_8\text{H}_{17}$,

$-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$,

35 $-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$,

daneben Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Propyl, Hexyl,

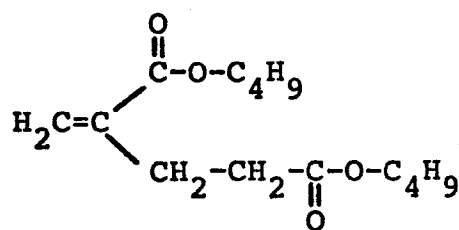
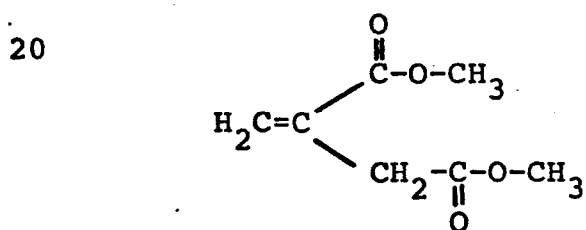
Dodecyl, Octadecyl.

- Bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R^1 ein O-Alkylrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 30 und insbesondere 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R^3 und R^4 Wasserstoff ist, R^2 den Rest $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-R^1$ mit dem für R^1 vorstehend angegebenen Vorzugsbereich darstellt und X Chlor bedeutet.

- 10 Zur Herstellung der neuen Organozinnhalogenide geht man in der Weise vor, daß man metallisches Zinn und Halogenwasserstoff mit einem Olefin der allgemeinen Formel

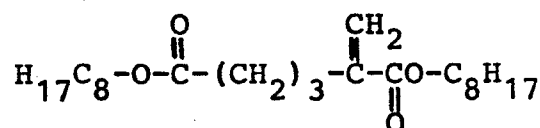
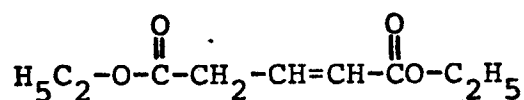


in der R^1 bis R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, zur Reaktion bringt. Einige typische Vertreter geeigneter Olefine seien im folgenden aufgezählt:



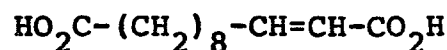
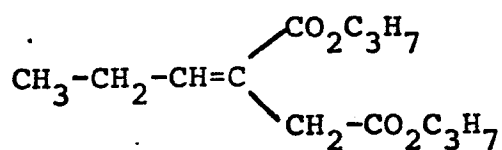
25 Itaconsäuredimethylester

2-Methylenglutarsäuredibutylester



30 Glutaconsäure-di-äthylester

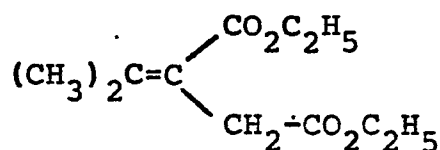
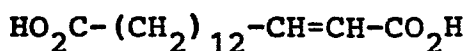
2-Methylenadipinsäure-di-n-octylester



35

Propylenbernsteinsäure-di-propylester

Traumatinsäure



Tetradecen-1-dicarbonsäure-
(1,14)

Tetraconsäure-di-äthylester

- 5 Bevorzugte Olefine sind die Ester der Itaconsäure.
- Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder in z.B.
- 10 Äthern, wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan
oder 1,2-Dimethoxy-äthan, in Estern wie Äthylacetat,
in Ketonen wie Aceton oder Äthylmethylketon, in
Alkoholen, wie Methanol, Äthanol und Butanol, in aroma-
tischen Kohlenwasserstoffen, wie Toluol, Xylol, Chlor-
15 benzol usf., in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie
Benzinen, chlorhaltigen Aliphaten wie Chloroform und
Tetrachlorkohlenstoff, in Wasser (als konz. Salzsäure)
oder auch in einem Olefin-Überschuß durchgeführt
werden.
- 20 Der Halogenwasserstoff kann in Gasform oder als wäßrige
Lösung, vor allem als konzentrierte wäßrige Lösung,
in die Reaktion eingebracht werden. Bevorzugt ist
Chlorwasserstoff.
- 25 Das metallische Zinn ist in jeglicher Form zur Umsetzung
geeignet, bevorzugt ist jedoch aufgrund seiner großen,
d.h. reaktiven Oberfläche das pulverförmige Zinn,
jedoch ist auch granuliertes Zinn brauchbar.
- 30 Die Umsetzung kann entweder so gestaltet werden, daß
man das Olefin, Lösungsmittel und Zinn vorlegt und
Halogenwasserstoff einbringt oder das Olefin/Lösungs-
mittelgemisch mit Halogenwasserstoff sättigt und
35 erst dann Zinn zugibt.

Die Reaktion läßt sich bei Temperaturen zwischen 0 und

150°C durchführen, zweckmäßigerweise arbeitet man zwischen etwa 0 und 100, vorzugsweise bei 20 bis 80°C.

Die bei der Umsetzung erhältlichen Organozinnhalogenide
5 stellen Gemische aus Di- und Monoorganozinnhalogeniden der allgemeinen Formel $(R)_2SnHal_2$ und $(R)SnHal_3$ dar, wobei dem Rest R die allgemeine Struktur



zuzuschreiben ist. Diese Struktur ist aufgrund der
analytischen und spektroskopischen Daten, des Reak-
15 tionsverlaufs und der Chemie dieser Olefine als sehr wahrscheinlich anzusehen. Das ungefähre Verhältnis der Di- zur Monoverbindung kann aus den Chlorgehalten der Reaktionsprodukte rechnerisch ermittelt werden,
20 es schwankt in weiten Bereichen und hängt von den Ausgangsprodukten und den Verfahrensbedingungen (z.B. vom verwendeten Lösungsmittel und der Einleitgeschwindigkeit des Halogenwasserstoffs) ab. Der Anteil an Monoorganozinntrichlorid $(R)SnCl_3$ im Reaktionsgemisch
25 liegt im allgemeinen zwischen 0,01 und 80 Gew.-%, d.h. das Verhältnis von Diorganozinnchlorid zu Monoorganozinnchlorid beträgt etwa 1 : 0 bis 1 : 4.

Eine Trennung der Di- und Trihalogenide ist nach
30 bekannten Methoden, z.B. durch fraktionierte Kristallisation, möglich, jedoch insbesondere dann nicht erforderlich, wenn die Verfahrensprodukte auf Zinnstabilisatoren weiterverarbeitet werden.

35 Die neuen Organozinnhalogenide stellen wertvolle Zwischenprodukte dar, die sich z.B. zur Synthese von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln und als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Wärmestabili-

satoren für die Kunststoffverarbeitung eignen.

Beispiele

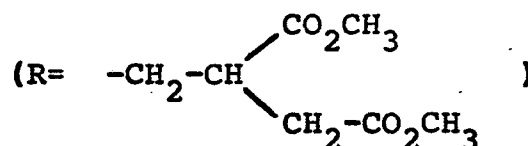
5 Beispiel 1

- Ein mit Röhreinrichtung, Innenthermometer und einem Gaseinleitrohr ausgestatteter 500-ml-Dreihalskolben wurde mit 79 g (0,5 Mol) Itaconsäuredimethylester, 10 29,6 g (0,25 Mol) Zinnpulver und 150 ml Diäthyläther beschickt. Innerhalb von 2,5 Stunden wurden unter kräftigem Rühren und unter Kühlung bei einer Temperatur von 20 bis 25°C gleichmäßig insgesamt 36,5 g (1 Mol) trockener, gasförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet. 15 Man rührte bei 20 bis 25°C noch 10 Stunden weiter. Danach war kein Zinn mehr vorhanden. Anschließend zog man unter Wasserstrahlvakuum den Äther und den überschüssigen Chlorwasserstoff ab. Zurück blieb eine helle, hochviskose Flüssigkeit, die kein Zinn-II-chlorid enthielt. 20

Ausbeute:	135,5 g	Organozinnchlorid-Gemisch
Analysen:	19,7 %	Gesamtchlor
	19,5 %	verseifbares Chlor
25	21,8 %	Zinn

Jodzahl: 1 g/100 g Substanz

- Berechnung des Anteiles an $(R)_2SnCl_2$ und $(R)SnCl_3$ aus 30 dem gefundenen Chlorgehalt.



- 35 ca. 59 % $(R_2)SnCl_2$ und ca. 41 % $(R)SnCl_3$.

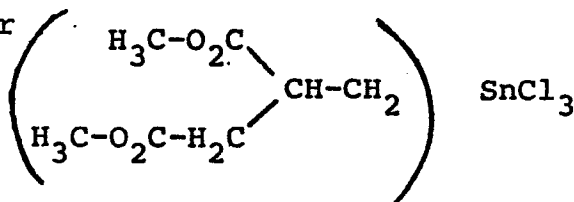
Aus den Chloranalysen ergibt sich weiterhin, daß praktisch

kein Chlorwasserstoff an die Doppelbindung des Itacon-säuredimethylesters angelagert worden ist. Die gefundene Jodzahl beweist, daß praktisch kein Itaconsäureester mehr vorhanden ist.

5

Erhitzt man das Reaktionsprodukt in genügend Toluol, so entsteht eine klare Lösung, aus der beim Abkühlen die Verbindung der Struktur

10 Kristallen vom Smp. 144 bis 146°C ausfällt.



Beispiel 2

15 In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 197,5 g (1,25 Mol) Itaconsäuredimethylester und 29,6 g (0,25 Mol) Zinnpulver vorgelegt und auf 45°C erwärmt. Innerhalb von 4 Stunden wurden bei dieser Temperatur 36,5 g (1 Mol) Chlorwasserstoffgas gleichmäßig einge-
20 leitet. Nach weiterem 4-stündigem Rühren bei 45°C war kein Zinn mehr vorhanden. Anschließend zog man den überschüssigen Chlorwasserstoff ab und destillierte bei einer Bad-Temperatur von 120°C und 10 Torr den Itaconsäuredimethylester-Überschuß ab. Es blieb ein
25 helles, viskoses, Zinn-II-chlorid-freies Produkt zurück, das auch keinerlei Polymere enthält.

Ausbeute: 127,4 g Organozinnchlorid-Gemisch

30 Analysen: 17,8 % Gesamtchlor
17,7 % verseifbares Chlor
23,0 % Zinn

Jodzahl: 1 g Jod/100 g Substanz

35 aus dem Chlorwert berechnet: ca. 72 % (R)₂SnCl₂
ca. 28 % (R)SnCl₃

Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 2 gearbeitet; jedoch bei einer Temperatur von 120 bis 125°C.

Das Verfahrensprodukt entsprach in allen Analysenwerten dem des nach Beispiel 2 erhaltenen. Es enthielt ebenfalls keine Spur von Polymethylitaconat.

Beispiel 4

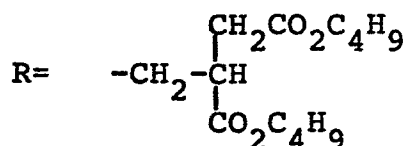
- 10 In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 60,5 g (0,25 Mol) Itaconsäure-di-n-butylester, 14,8 g (0,125 Mol) Zinnpulver und 300 ml Toluol vorgelegt und auf 80°C erwärmt.
- 15 Bei dieser Temperatur wurden im Verlauf von sechs Stunden 24 l Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Anschließend wurde 20 Stunden bei 80°C weitergerührt. Danach enthielt die Lösung nur mehr Spuren an Zinn. Nach der Aufarbeitung fiel eine helle, viskose Flüssigkeit als Reaktionsprodukt an.

Ausbeute: 87,4 g Organozinnchlorid-Gemisch

Analysen: 13,7 % Gesamtchlor .
13,7 % verseifbares Chlor
16,8 % Zinn

Jodzahl: 1,2 g Jod/100 g Substanz

aus dem Chlorwert berechnet: ca. 87 % (R)₂SnCl₂
ca. 13 % (R)SnCl₃



Beispiel 5

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 121 g (0,5 Mol) Itaconsäure-di-n-butylester, 29,6 g (0,25 Mol) Zinnpulver und 150 ml 1,4-Dioxan vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde
 5 5 Stunden lang gasförmiger Chlorwasserstoff (5 l/Std.) eingeleitet. Nach dieser Zeit war kein Zinn mehr vorhanden. Nach der Aufarbeitung blieb eine helle, viskose Flüssigkeit als Reaktionsprodukt zurück.

10 Ausbeute: 179,6 g Organozinnchlorid-Gemisch

Analyse: 15,4 % Gesamtchlor
 15,2 % verseifbares Chlor
 16,4 % Zinn

15 Jodzahl: 1,3 g Jod/100 g Substanz

aus dem Chlorwert berechnet: ca. 70 % (R)₂SnCl₂
 ca. 30 % (R)SnCl₃

20 Beispiel 6

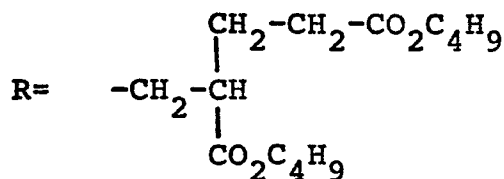
Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise wurden 128,0 g (0,5 Mol) 2-Methylenglutarsäure-di-n-butylester mit 29,6 g (0,25 Mol) Zinn und 36,5 g
 25 (1 Mol) Chlorwasserstoff umgesetzt.

Ausbeute: 179,6 g Organozinnchlorid-Gemisch
 als gelbliche Flüssigkeit

Analysen: 12,5 % Gesamtchlor
 12,4 % verseifbares Chlor
 30 16,3 % Zinn

Jodzahl: 1 g Jod/100 g Substanz

aus dem Chlorwert berechnet: ca. 93 % (R)₂SnCl₂
 35 ca. 7 % (R)SnCl₃



5

Beispiel 7.

In einem mit Röhreinrichtung, Innenthermometer und Tropftrichter ausgestatteten 250-ml-Dreihalskolben wurden 60,5 g (0,25 Mol) Itaconsäure-di-n-butylester und 14,8 g (0,125 Mol) Zinnpulver vorgelegt. Bei einer Temperatur von etwa 20°C wurden innerhalb von 1 Stunde 29,6 g 37 %ige, wäßrige Salzsäure, entsprechend 10,95 g (0,3 Mol Chlorwasserstoff, zugetropft. Man rührte noch 10 Stunden bei Raumtemperatur weiter,

15 extrahierte das von Zinnpulver-Resten nahezu freie Reaktionsgemisch mit 150 ml Toluol und trennte die Toluolphase ab. Bei 100°C/10 Torr wurde das Toluol abgezogen. Es blieb eine bräunliche Flüssigkeit als Rückstand zurück.

20

Ausbeute: 80,0 g Organozinnchlorid-Gemisch

Analysen: 12,4 % Gesamtchlor = verseifbares Chlor
19,3 % Zinn

25 Jodzahl: 1,2 g Jod/100 g Substanz

aus dem Chlorwert berechnet: ca. 100 % (R)₂SnCl₂

$$R = \begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CO}_2\text{C}_4\text{H}_9 \\ | \\ \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$$

30

Beispiele 8 bis 14

Bei den in der folgenden Tabelle verzeichneten Beispielen wurde nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode gearbeitet. Es kamen stets 29,6 g (0,25 Mol) Zinn und 36,5 g (1 Mol) Chlorwasserstoffgas zum Einsatz.

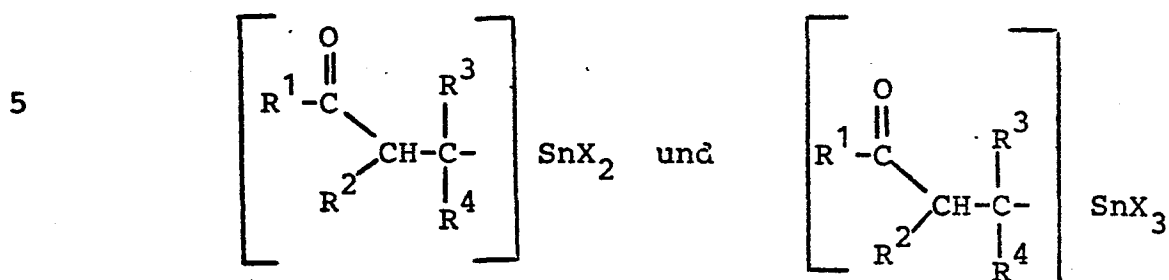
Bsp. Nr.	Verfahrensbedingungen					Reaktionsprodukte					
	Olefin	g	Mol	Lös. mit- tel	Reakt. temp. °C	g	% Cl	% Sn	JZ	Form	aus Chlor- wert bor. %(R) ₂ SnCl ₂ / %(R) ₂ SnCl ₃
8	Itaconsäure	65,0	0,5	1)	20	111,6	24,2	26,2	<1	fest	50/50
9	Itaconsäuredi- chlorid	83,5	0,5	2)	10	131,0	41,0	22,6	<1	flüss.	100/0
10	Itaconsäure-di-n- octylester	177,0	0,5	3)	80	230,6	10,4	12,7	0	flüss.	75/25
11	Itaconsäure-di- anilid	152,0	0,5	4)	40	208,0	12,5	14,1	-	fest	68/32
12	Glutaconsäure-di- n-octylester	177,0	0,5	5)	60	229,8	10,1	12,7	0	flüss.	79/21
13	Dimethyl-itacon- säure-di-n-butyl- ester	135,0	0,5	2)	20	185,6	11,2	15,7	<1	flüss.	87/13
14	n-Hexyl-itacon- säure-di-äthyl- ester	135,0	0,5	2)	40	188,8	12,7	15,6	<1	flüss.	75/25

Lösungsmittel 1) Aceton 2) Diäthyläther 3) Toluol 4) 1,2-Dimethoxyäthan 5) 1,4-Dioxan

0000747

PATENTANSPRÜCHE:

1. Gemisch von Organozinnhalogeniden, die durch die allgemeinen Formeln



10 charakterisiert werden, in denen

15 R^1 OH, Halogen, Amino, ein Alkyl- oder Aryl-aminorest, ein O-Alkylrest oder ein O-Arylrest ist, wobei die beiden letztgenannten Reste auch aryl- bzw. alkylsubstituiert sein können und sowohl als solche als auch in der aryl- bzw. alkylsubstituierten Form als zusätzliche Substituenten ggf. noch Halogen oder eine

20 Hydroxyl-, Thioäther-, Äther- und/oder Carboxyl-Gruppe tragen,

25 R^2 bis R^4 gleich oder verschieden sein können und die Bedeutung von 0 bis 2 Wasserstoffatomen sowie Alkylresten mit 1 bis 20 C-Atomen haben, wobei jedoch mindestens einer dieser Reste eine

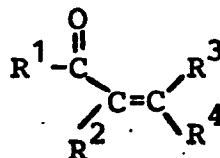
30 $-(\text{CH}_2)_n - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{R}^1$ -Gruppe, in der n eine Zahl von 1 bis 15 ist, darstellt,

X für Chlor, Brom oder Jod steht

35 und die sich in den beiden Gemischkomponenten I und II entsprechenden Reste R^1 bis R^4 und X stets gleich sind.

2. Gemisch von Organozinnhalogeniden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den beiden Komponenten der Rest R^1 eine O-Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, der Rest R^2 das
- 5 Radikal $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-R^1$ mit R^1 wie vorstehend angegeben und X ein Chloratom ist, und die Reste R^3 und R^4 Wasserstoff bedeuten.
3. Gemisch von Organozinnhalogeniden nach den Ansprüchen
- 10 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Komponente I zu Komponente II 1 : 0,01 bis 1 : 4 beträgt.
4. Verfahren zur Herstellung der in den Ansprüchen
- 15 1 und 2 charakterisierten Gemische von Organozinnhalogeniden, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Olefin der allgemeinen Formel

20



- in der die Reste R^1 bis R^4 die in Anspruch 1 und 2 angegebene Bedeutung haben, mit metallischem Zinn
- 25 und wäßrigem oder gasförmigem Halogenwasserstoff, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa 0 und 150°C miteinander umgesetzt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

EP 78 10 0533

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE						KLASSE FÜR ANMELDUNG (Int.Cl.)³⁾
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch				C 07 F 7/22
	FR - A - 2 306 208 (AKZO N.V.) * Seite 16, Patentanspruch 1 - Seite 17, Patentanspruch 6; Seiten 6-7, Beispiel 1 *	1-4				RECHERCHIÉTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³⁾ C 07 F 7/22
	-- US - A - 3 440 255 (SUMIO MATSUDA et al.) * Spalte 9, Zeile 6 - Spalte 10, Zeile 5; Spalte 5/6, Beispiel XI und XII *	1-4				
			KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE			
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patenfamilie, übereinstimmendes Dokument			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.						
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 14-11-1978		Prüfer SUTER		