



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 F 7/22  
C 08 K 5/58

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

**619 961**

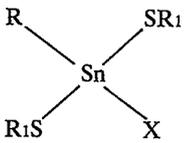
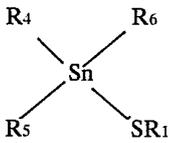
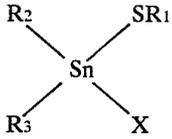
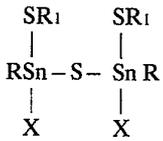
<p>⑳ Gesuchsnummer: 1107/75</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 30.01.1975</p> <p>③① Priorität(en): 08.03.1974 US 449435 13.06.1974 US 479142</p> <p>㉔ Patent erteilt: 31.10.1980</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 31.10.1980</p>	<p>⑦③ Inhaber: Cincinnati Milacron Chemicals, Inc., Reading/OH (US)</p> <p>⑦② Erfinder: Kenneth Richard Molt, Montgomery/OH (US)</p> <p>⑦④ Vertreter: Patentanwälte W.F. Schaad, V. Balass, E.E. Sandmeier, Zürich</p>
--	--

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Organozinn-mercaptiden.**

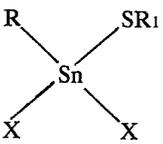
⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Organozinnmercaptiden, z.B. der Formel  $(R)_3SnSR_1$ , worin R bzw.  $R_1$  einen Kohlenwasserstoffrest bzw. einen Ester- oder ungesättigten Rest, wie im Patentanspruch 1 angegeben, darstellen, durch Umsetzung von entsprechenden Organozinn-sulfiden mit entsprechenden Halogenverbindungen  $R_1 X$  in Gegenwart aprotischer Lösungsmittel als Katalysatoren oder vorzugsweise in Gegenwart von Wasser und vorzugsweise unter Verwendung feuchter, frisch bereiteter Organozinn-sulfide. Die so erhaltenen Organozinnmercaptide werden als Stabilisierungsmittel für PVC-Harze und als Zwischenprodukte zur Herstellung derartiger Stabilisierungsmittel verwendet.

## PATENTANSPRÜCHE

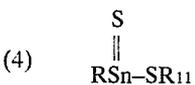
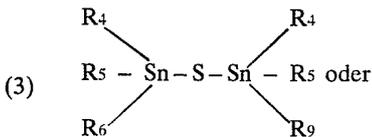
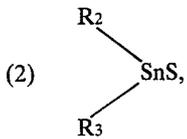
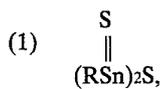
1. Verfahren zur Herstellung von Organozinn-mercaptiden der Formeln



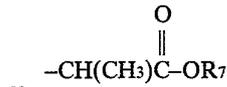
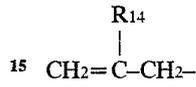
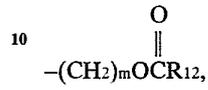
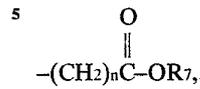
oder



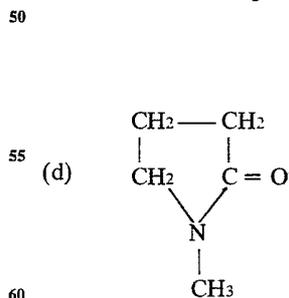
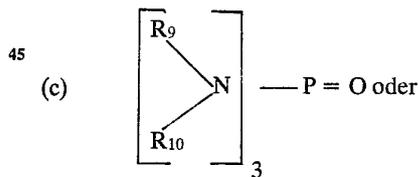
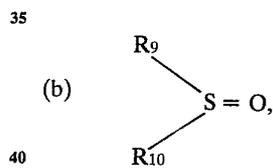
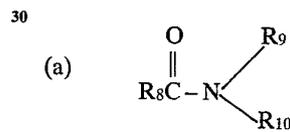
dadurch gekennzeichnet, dass man ein Organozinn-sulfid der allgemeinen Formeln



mit einer Verbindung der allgemeinen Formel  $\text{R}_i\text{X}$  umsetzt, wobei  $\text{R}$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_6$  Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen darstellen,  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_{11}$  die Reste



oder die Benzylgruppe bedeuten,  $\text{R}_7$  eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Aralkylgruppe,  $\text{R}_{12}$  eine Alkyl- oder Alkenylgruppe,  $\text{X}$  ein Halogenatom mit dem Atomgewicht 35 bis 80,  $n = 1$  oder 2,  $m = 2$  oder 3 und  $\text{R}_{14}$  ein Wasserstoffatom oder die Methylgruppe ist, wobei diese Umsetzung entweder mit wasserfeuchtem Organozinn-sulfid oder in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels als Katalysator mit der allgemeinen Formel



durchgeführt wird, wobei  $\text{R}_8$  ein Wasserstoffatom oder die Methylgruppe ist und  $\text{R}_9$  und  $\text{R}_{10}$  Alkylgruppen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen darstellen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung mit einer Aufschlämmung des Organozinn-sulfids in Wasser durchführt.

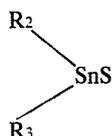
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei 130 bis 155°C durchführt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei 90 bis 200°C mit Verbindungen durchführt, in denen R, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen im Ring, Alkenylgruppen mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, Phenylgruppen und Alkylphenylgruppen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe sind, R<sub>7</sub> eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen im Ring, eine Alkenylgruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder die Benzylgruppe und R<sub>12</sub> eine Alkylgruppe mit 1 bis 19 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 17 Kohlenstoffatomen ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass X Chlor ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass R eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mol einer Verbindung der allgemeinen Formel

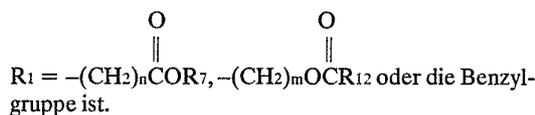


mit 1 Mol einer Verbindung der allgemeinen Formel R<sub>1</sub>X umsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung mit einer wässrigen Aufschlämmung des Organozinnulfids durchführt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Methylgruppen sind.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass



11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>7</sub> eine Alkylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen und R<sub>12</sub> eine Alkylgruppe mit 5 bis 17 Kohlenstoffatomen ist.

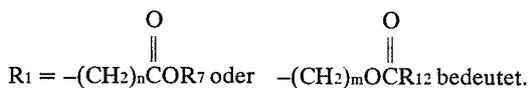
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass m = 2 ist.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der allgemeinen Formel



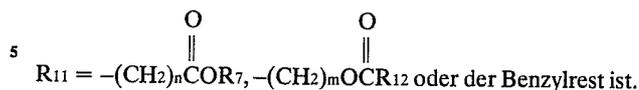
mit 1 Mol einer Verbindung der allgemeinen Formel R<sub>1</sub>X umsetzt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass



15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>7</sub> eine Alkylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen,

R<sub>12</sub> eine Alkylgruppe mit 5 bis 17 Kohlenstoffatomen und



16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass R die Methylgruppe und m = 2 ist.

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sub>1</sub> und R<sub>11</sub> die Reste



oder Benzylgruppen bedeuten, R<sub>7</sub> eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen oder die Benzylgruppe und R<sub>12</sub> eine Alkylgruppe mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 17 Kohlenstoffatomen ist.

18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels als Katalysator bei einer Temperatur bis zum Siedepunkt des Katalysators durchführt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator in einer Menge von 0,8 bis 8 Mol je Mol Organozinnulfid verwendet.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel Dimethylformamid verwendet.

21. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der allgemeinen Formel



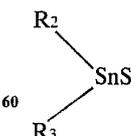
mit 2 Molen einer Verbindung der allgemeinen Formel R<sub>1</sub>X umsetzt.

22. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der allgemeinen Formel



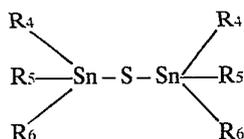
mit 3 Molen einer Verbindung der allgemeinen Formel R<sub>1</sub>X umsetzt.

23. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der allgemeinen Formel



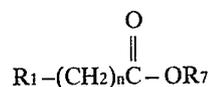
mit 1 Mol einer Verbindung der allgemeinen Formel R<sub>1</sub>X umsetzt.

24. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der allgemeinen Formel



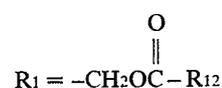
mit 1 Mol einer Verbindung der allgemeinen Formel  $R_1X$  umgesetzt.

25. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass R eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und



ist, wobei  $R_7$  eine Alkylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet.

26. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass R eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist und

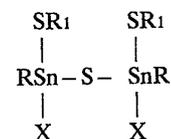


bedeutet.

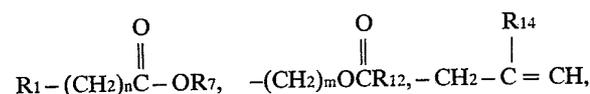
27. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass R eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $R_1$  die Allyl- oder Methallylgruppe ist.

28. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass R eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $R_1$  die Benzylgruppe ist.

29. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der allgemeinen Formel

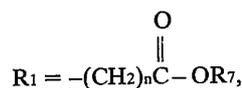


herstellt, in der R und X die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und



oder die Benzylgruppe darstellt, wobei n,  $R_7$ ,  $R_{12}$  und  $R_{14}$  die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und m die Zahl 3 ist.

30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen herstellt, in denen

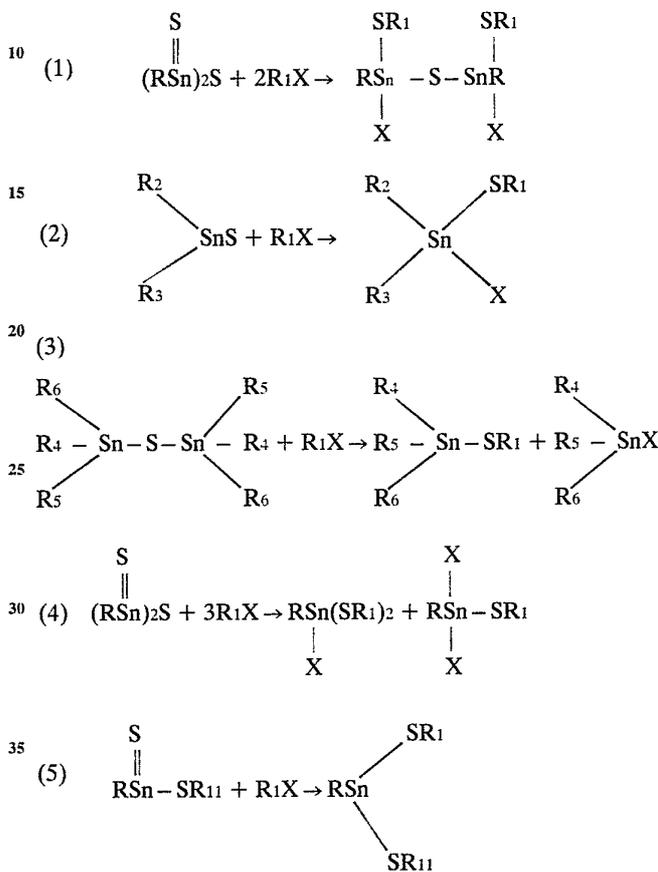


wobei  $R_7$  eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Aralkylgruppe und n = 1 oder 2 ist.

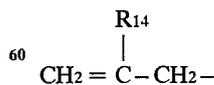
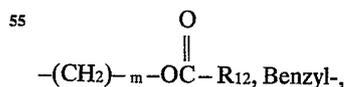
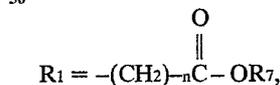
31. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen herstellt, in denen  $R_1$  die Allyl- oder Methallylgruppe ist.

32. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen herstellt, in denen  $R_1$  die Benzylgruppe ist.

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Organozinn-mercaptiden durch Umsetzung von Organozinn-sulfiden mit reaktionsfähigen organischen Halogeniden in Gegenwart spezifischer aprotischer Lösungsmittel oder noch besser in Gegenwart von Wasser. Vorzugsweise werden feuchte frisch hergestellte Organozinn-sulfide verwendet. Die Umsetzungen verlaufen nach folgenden Gleichungen:



in denen R,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  Alkylgruppen mit gewöhnlich 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit gewöhnlich 5 oder 6 Kohlenstoffatomen im Ring, Alkenylgruppen mit gewöhnlich 2 bis 20 oder mehr, vorzugsweise 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen, gewöhnlich Phenyl- oder Alkylphenylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe oder Aralkylgruppen mit gewöhnlich 7 Kohlenstoffatomen ( $R$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  sind vorzugsweise die Methylgruppe) darstellen;



wobei  $R_{14}$  Wasserstoff oder die Methylgruppe ist;  $R_{11}$  hat die gleiche Bedeutung wie  $R_1$ ;

R<sub>7</sub> ist eine Alkylgruppe mit gewöhnlich 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit gewöhnlich 5 oder 6 Kohlenstoffatomen im Ring, eine Alkenylgruppe mit gewöhnlich 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und insbesondere 3 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eine Aralkylgruppe mit gewöhnlich 7 Kohlenstoffatomen;

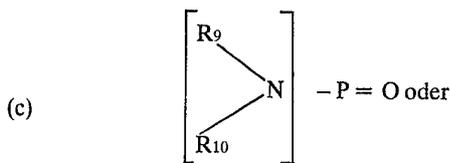
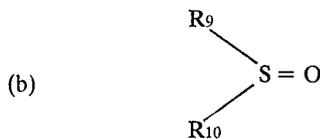
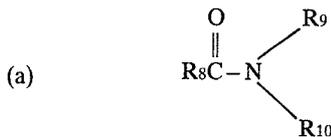
R<sub>12</sub> ist eine Alkylgruppe mit gewöhnlich 1 bis 19 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit gewöhnlich 2 bis 17 Kohlenstoffatomen;

X ist ein Halogenatom vom Atomgewicht 35 bis 80, das heisst Chlor oder Brom;

n = 1 oder 2 und

m = 2 oder 3.

Bei den als Katalysatoren verwendeten aprotischen Lösungsmitteln handelt es sich um die folgenden:



(d) N-Methyl-2-pyrrolidon,

wobei R<sub>8</sub> ein Wasserstoffatom oder die Methylgruppe und R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> Methyl- oder Äthylgruppen darstellen. Das bevorzugte aprotische Lösungsmittel ist Dimethylformamid. Die Menge des aprotischen Lösungsmittels (sofern dieses verwendet wird) kann variieren, zum Beispiel von 0,1 bis 10 Molen je Mol Organozinn-sulfid, vorzugsweise von 0,8 bis 10 Molen je Mol Organozinn-sulfid.

Die Verwendung des Katalysators oder von Wasser ist kritisch, da in Abwesenheit des Katalysators oder von Wasser Zersetzungsreaktionen überwiegen und wenig oder überhaupt kein Produkt gebildet wird.

Wenn aprotische Lösungsmittel als Katalysatoren verwendet werden, können dies zum Beispiel Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Diäthylformamid, Diäthylacetamid, Dimethylsulfoxid, Diäthylsulfoxid, Tris-(dimethylamino)-phosphinoxid, Tris-(diäthylamino)-phosphinoxid oder N-Methyl-2-pyrrolidon sein.

Es wurde ferner festgestellt, dass wassernasse, vorzugsweise frisch hergestellte feuchte Organozinn-sulfide viel reaktionsfähiger sind als getrocknete Organozinn-sulfide und in Abwesenheit von Katalysatoren, wie Dimethylformamid oder den anderen oben genannten, mit Isooctylchloracetat oder anderen reaktionsfähigen organischen Halogeniden reagieren. Am vorteilhaftesten ist es, eine Aufschlammung des Organozinn-sulfids in Wasser zu verwenden.

Organozinn-sulfide werden gewöhnlich durch Umsetzung von wässrigem Natriumsulfid mit Organozinn-chloriden hergestellt. Die unlöslichen Organozinn-sulfide fallen aus und werden abfiltriert. Aus den nassen Sulfiden wird durch Erhitzen

auf erhöhte Temperaturen die Feuchtigkeit entfernt. Es ist möglich, dass während dieses Trocknungsverfahrens die Sulfide weniger reaktionsfähig werden. Für diese getrockneten und weniger reaktionsfähigen Sulfide ist ein Katalysator, zum Beispiel Dimethylformamid notwendig, um die Umsetzung mit den reaktionsfähigen organischen Halogeniden zu bewirken.

Überraschenderweise reagieren dagegen die feuchten frisch hergestellten Organozinn-sulfide leicht in Abwesenheit eines Katalysators.

Als Verbindungen der allgemeinen Formel R<sub>1</sub>X können erfindungsgemäss die folgenden verwendet werden:

Methylchloracetat, Methylbromacetat, Äthylchloracetat, Propylchloracetat, Propylbromacetat, Butylchloracetat, Butylbromacetat, Hexylchloracetat, Hexylbromacetat, Octylchloracetat, Octylbromacetat, Isooctylchloracetat, Isooctylbromacetat, 2-Äthylhexylchloracetat, 2-Äthylhexylbromacetat, Isodecylchloracetat, Isodecylbromacetat, Decylchloracetat, Decylbromacetat, Dodecylchloracetat, Dodecylbromacetat, Hexadecylchloracetat, Hexadecylbromacetat, Octadecylchloracetat, Octadecylbromacetat, Eicosanylchloracetat, Eicosanylbromacetat, Cyclopentylchloracetat, Cyclopentylbromacetat, Cyclohexylchloracetat, Cyclohexylbromacetat, Benzylchloracetat, Benzylbromacetat, Vinylchloracetat, Vinylbromacetat, Allylchloracetat, Allylbromacetat, Methallylchloracetat, Methallylbromacetat, Crotylchloracetat, Crotylbromacetat, 3-Brompropyloctat, 2-Bromäthylpelargonat, 3-Brompropylacetat, 3-Brompropylstearat, 2-Chloräthyllinoleat, 2-Chloräthyllinolenoleat, Oleylchloracetat, Oleylbromacetat, 2-Chloräthylacetat, 2-Chloräthylpropionat, 2-Bromäthylacetat, 2-Chloräthylbutyrat, 2-Bromäthylpropionat, 2-Chloräthylbutyrat, 2-Bromäthylbutyrat, 2-Chloräthylvaleriat, 2-Bromäthylvaleriat, 2-Chloräthylpivalat, 2-Bromäthylpivalat, 2-Chloräthylcaproat, 2-Bromäthylcaproat, 2-Chloräthylloctat, 2-Bromäthylloctat, 2-Chloräthyldeconoat, 2-Bromäthyldecanoat, 2-Chloräthyllaurat, 2-Bromäthyllaurat, 2-Chloräthylpalmitat, 2-Bromäthylpalmitat, 2-Chloräthylstearat, 2-Bromäthylstearat, 2-Chloräthyleicosanat, 2-Bromäthyleicosanat, 2-Chloräthylacrylat, 2-Bromäthylacrylat, 2-Chloräthylmethacrylat, 2-Bromäthylmethacrylat, 2-Chloräthylcrotonat, 2-Bromäthylcrotonat, 2-Chloräthyloleat, 2-Bromäthyloleat, Allylchlorid, Allylbromid, Methallylchlorid, Methallylbromid, Benzylchlorid, Benzylbromid, Methyl-2-chlorpropionat, Methyl-2-brompropionat, Methyl-3-chlorpropionat, Methyl-3-brompropionat, Äthyl-2-chlorpropionat, Äthyl-2-brompropionat, Äthyl-3-chlorpropionat, Äthyl-3-brompropionat, Propyl-2-chlorpropionat, Propyl-3-brompropionat, Butyl-2-brompropionat, Butyl-3-chlorpropionat, Octyl-2-chlorpropionat, Octyl-3-chlorpropionat, Octyl-2-brompropionat, Octyl-3-brompropionat, Isooctyl-2-chlorpropionat, Isooctyl-2-brompropionat, Isooctyl-3-brompropionat, Isodecyl-2-chlorpropionat, Isodecyl-2-brompropionat, Isodecyl-3-chlorpropionat, n-Decyl-3-brompropionat, Dodecyl-2-chlorpropionat, Tetradecyl-3-chlorpropionat, Hexadecyl-2-chlorpropionat, Hexadecyl-3-chlorpropionat, Octadecyl-2-chlorpropionat, Octadecyl-3-chlorpropionat, Octadecyl-2-brompropionat, Octadecyl-3-brompropionat, 2-Äthylhexyl-3-chlorpropionat, 2-Äthylhexyl-2-chlorpropionat, Eicosanyl-3-chlorpropionat, Cyclohexyl-2-chlorpropionat, Cyclohexyl-3-brompropionat, Cyclohexyl-3-chlorpropionat, Benzyl-2-chlorpropionat, Benzyl-3-chlorpropionat,

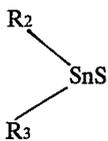
Benzyl-2-brompropionat, Vinyl-2-chlorpropionat, Vinyl-3-brompropionat, Allyl-2-chlorpropionat, Allyl-3-chlorpropionat, Allyl-2-brompropionat, Allyl-3-brompropionat, Methallyl-3-chlorpropionat, Crotyl-2-chlorpropionat, Oleyl-2-chlorpropionat, Oleyl-3-chlorpropionat, Oleyl-2-brompropionat und Oleyl-3-brompropionat.

Beispiele für Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel



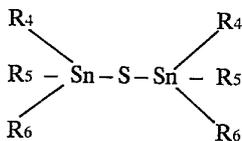
sind Monomethylzinnsulfid, Monoäthylzinnsulfid, Monobutylzinnsulfid, Monoocetylzinnsulfid, Monododecylzinnsulfid, Monooctadecylzinnsulfid, Monoicosanylzinnsulfid, Monocyclohexylzinnsulfid, Monocyclopentylzinnsulfid, Monovinylzinnsulfid, Mono-2-äthylhexylzinnsulfid, Monoallylzinnsulfid, Monomethallylzinnsulfid, Monooleylzinnsulfid, Monophenylzinnsulfid, Mono-p-tolylzinnsulfid, Mono-p-butylphenylzinnsulfid und Monobenzylzinnsulfid.

Beispiele für Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel



sind Dimethylzinnsulfid, Diäthylzinnsulfid, Methylbutylzinnsulfid, Dipropylzinnsulfid, Dibutylzinnsulfid, Diethylzinnsulfid, Dioctylzinnsulfid, Di-2-äthylhexylzinnsulfid, Diisooctylzinnsulfid, Di-dodecylzinnsulfid, Di-octadecylzinnsulfid, Di-icosanylzinnsulfid, Di-cyclohexylzinnsulfid, Divinylzinnsulfid, Diallylzinnsulfid, Dimethallylzinnsulfid, Dicrotylzinnsulfid, Dioleylzinnsulfid, Diphenylzinnsulfid, Mono-methyl-mono-phenylzinnsulfid, Di-p-tolylzinnsulfid, Di-p-butylphenylzinnsulfid und Dibenzylzinnsulfid.

Beispiele für Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel



sind Bis-(trimethylzinn)-sulfid, Bis-(triäthylzinn)-sulfid, Bis-(tributylzinn)-sulfid, Bis-(trioctylzinn)-sulfid, Bis-(trioctadecylzinn)-sulfid, Bis-(trivinylzinn)-sulfid, Bis-(triallylzinn)-sulfid, Bis-(trimethylzinn)-sulfid, Bis-(trioleylzinn)-sulfid, Bis-(triphenylzinn)-sulfid, Bis-(tri-p-tolylzinn)-sulfid und Bis-(tribenzylzinn)-sulfid.

Viele der erfindungsgemäss hergestellten Produkte sind bekannt. So sind in der US-Patentschrift 2 641 596 einige der kein Chlor enthaltenden, durch Umsetzung (3) erhältlichen Verbindungen beschrieben. In der US-Patentschrift 3 565 931 sind viele Verbindungen erläutert, die durch die Umsetzung (1) hergestellt werden können. Viele durch die Umsetzung (2) und (4) erhältliche Verbindungen sind in der US-Patentschrift 3 542 825 und der britischen Patentschrift 1 117 652

beschrieben. Ferner gehen aus der US-Patentschrift 3 665 025 und der britischen Patentschrift 1 297 550 einige der durch die Umsetzung (4) erhältlichen Verbindungen sowie Verbindungen hervor, die in etwa den durch die Umsetzung (1) hergestellten ähneln.

Die durch die Umsetzungen (1), (2), (3) und (4) erhältlichen Organozinn-mercaptide sind für die gleichen Zwecke verwendbar, wie sie in den US-Patentschriften 3 565 931 und 3 630 992 sowie in den britischen Patentschriften 1 117 652 und 1 297 550 beschrieben sind. Sie eignen sich insbesondere nicht nur als Stabilisierungsmittel sondern auch als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Stabilisierungsmitteln für Polyvinylchloridharze durch Ersatz des oder der Halogenatome durch Sauerstoff, Carboxyl-, Mercaptyl- oder Estermercaptalgruppen. Sie sind auch preisgünstiger als Organozinn-mercaptide, die aus Mercaptanen und Organozinnoxiden oder -halogeniden hergestellt werden.

Die durch die erfindungsgemässen Umsetzungen (1), (2) und (3) erhältlichen Organozinn-mercaptid-Stabilisierungsmittel können für Halogen enthaltende Vinyl- und Vinylidenharze verwendet werden, bei denen das Halogen direkt an Kohlenstoffatome gebunden ist. Vorzugsweise ist das Harz ein Vinylhalogenidharz und insbesondere ein Vinylchloridharz. Gewöhnlich wird das Vinylchloridharz aus Monomeren hergestellt, die aus Vinylchlorid allein oder Gemischen mit Monomeren bestehen, die mindestens 70 Gew.-% Vinylchlorid enthalten. Wenn Vinylchloridcopolymer stabilisiert werden, vorzugsweise die Copolymeren von Vinylchlorid mit copolymerisierbaren äthylenisch ungesättigten Verbindungen, enthalten diese mindestens 10% polymerisiertes Vinylchlorid.

Als halogenhaltige Harze können chloriertes Polyäthylen mit 14 bis 75, zum Beispiel 27 Gew.-% Chlor, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylbromid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, Copolymeren aus Vinylchlorid und 1 bis 90%, vorzugsweise 1 bis 30% eines copolymerisierbaren äthylenisch ungesättigten Materials, wie Vinylacetat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat, Vinylidenchlorid, Diäthylfumarat, Diäthylmaleat, anderen Alkylfumaraten und -maleaten, Vinylpropionat, Methylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Butylacrylat und anderen Alkylacrylaten, Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, Butylmethacrylat und anderen Alkylmethacrylaten, Methyl- $\alpha$ -chloracrylat, Styrol, Trichloräthylen, Vinyläthern, wie Vinyläthyläther, Vinylchloräthyläther und Vinylphenyläther, Vinylketonen, wie Vinylmethylketon und Vinylphenylketon, 1-Fluor-1-chloräthylen, Acrylnitril, Chloracrylnitril, Allyliddiacetat und Chlorallyliddiacetat verwendet werden. Typische Copolymeren sind zum Beispiel Vinylchlorid-Vinylacetat (96:4, im Handel erhältlich als VYNW), Vinylchlorid-Vinylacetat (87:13), Vinylchlorid-Vinylidenchlorid (95:5), Vinylchlorid-Diäthylfumarat (95:5), Vinylchlorid-Trichloräthylen (95:5) und Vinylchlorid-2-Äthylhexylacrylat (80:20).

Die erfindungsgemäss hergestellten Stabilisierungsmittel können dem Harz in einer geeigneten Mahlvorrichtung oder einem Mischer oder auf eine andere beliebige bekannte Weise einverleibt werden, die zu einer gleichmässigen Verteilung in der Harzzusammensetzung führt. Zum Beispiel kann das Einmischen durch Vermahlen auf Walzen bei 100 bis 160°C bewirkt werden.

Ausser den neuen erfindungsgemäss hergestellten Stabilisierungsmitteln können dem Harz übliche Zusätze, wie Weichmacher, Pigmente, Füllstoffe, Farbstoffe, Absorptionsmittel für ultraviolettes Licht, Verdichtungsmittel und ähnliche zugefügt werden.

Wenn ein Weichmacher verwendet wird, kommt er in den üblichen Mengen, von zum Beispiel 30 bis 150 Teilen je 100 Teile Harz zur Anwendung. Typische Weichmacher sind Di-2-

äthylhexylphthalat, Dibutylsebacat, Dioctylsebacat und Tricresylphosphat.

Die zinnhaltigen Stabilisierungsmittel werden normalerweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-% des Harzes verwendet, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% des Harzes. Die Organozinn-mercaptide gemäss den Umsetzungen (1), (2) und (3) stellen klare bewegliche Flüssigkeiten dar, die in Kohlenwasserstoffen und polaren Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Aceton und Äthylacetat löslich sind. Die für die Umsetzungen (1) und (2) als Ausgangsstoffe verwendeten Mono- und Diorganozinnsulfide stellen hochschmelzende Feststoffe dar, die in den Reaktionsprodukten und in den meisten die Reaktionsprodukte lösenden Lösungsmitteln unlöslich sind. Daraus geht hervor, dass die Reaktionsprodukte nicht einfach Lösungen der Organozinnsulfide darstellen.

Spezifische Kombinationen für die Umsetzung von Organozinnsulfiden mit R<sub>1</sub>X-Verbindungen ausser den in den Beispielen angegebenen sind nachfolgend aufgeführt. Die Zahlen geben die Anzahl der Mole des Katalysators (und bei der Umsetzung (1) auch die Mole der anderen Reaktionsteilnehmer) je Mol des Ausgangssulfids an.

#### Reaktion (1)

1. Monomethylzinnsulfid + 2 Methylchloracetat
2. Monoctylzinnsulfid + 2 Methylbromacetat
3. Monoctadecylzinnsulfid + 2 Isodecylchloracetat
4. Monobenzylzinnsulfid + 2 Butylchloracetat
5. Monophenylzinnsulfid + 2 Cyclohexylchloracetat
6. Monoallylzinnsulfid + 2 Benzylchloracetat
7. Monomethylzinnsulfid + 2 2-Chloräthylstearat
8. Monobutylzinnsulfid + 2 2-Chloräthyloleat
9. Monocyclohexylzinnsulfid + 2 2-Chloräthylacetat
10. Monomethylzinnsulfid + 2 2-Chloräthylmethacrylat
11. Monomethylzinnsulfid + 2 Dodecyl-3-chlorpropionat
12. Monobutylzinnsulfid + 2 Allylchlorid

#### Reaktion (2)

13. Dimethylzinnsulfid + Äthylchloracetat
14. Dibenzylzinnsulfid + Propylbromacetat
15. Dioctylzinnsulfid + Decylchloracetat
16. Dibutylzinnsulfid + sek. Butylchloracetat
17. Di-p-tolylzinnsulfid + Cyclohexylbromacetat
18. Dioleylzinnsulfid + Phenyläthylchloracetat
19. Dimethylzinnsulfid + 2-Chloräthylpalmitat
20. Dibutylzinnsulfid + 2-Bromäthylcrotonat
21. Dicyclohexylzinnsulfid + 2-Chloräthylpivalat
22. Dimethylzinnsulfid + 2-Chloräthylacrylat
23. Dimethylzinnsulfid + Isooctyl-3-brompropionat
24. Dibutylzinnsulfid + Methallylbromid

#### Reaktion (3)

25. Bis-(trimethylzinn)-sulfid + Isopropylchloracetat
26. Bis-(tribenzylzinn)-sulfid + 2-Äthylhexylchloracetat
27. Bis-(trioctylzinn)-sulfid + Nonylbromacetat
28. Bis-(tributylzinn)-sulfid + Hexylchloracetat
29. Bis-(triphenylzinn)-sulfid + Isooctylchloracetat
30. Bis-(triallylzinn)-sulfid + Benzylchloracetat
31. Bis-(trimethylzinn)-sulfid + 2-Chloräthyleicosanat
32. Bis-(tributylzinn)-sulfid + Bromäthylmethacrylat
33. Bis-(tricyclohexylzinn)-sulfid + 2-Chloräthylmyristat
34. Bis-(trimethylzinn)-sulfid + 2-Bromäthyloleat
35. Bis-(trimethylzinn)-sulfid + Dodecyl-3-chlorpropionat
36. Bis-(tributylzinn)-sulfid + Allylchlorid

#### Reaktion (4)

37. Monomethylzinnsulfid + 3 Methylchloracetat
38. Monoctylzinnsulfid + 3 Methylbromacetat

39. Monoctadecylzinnsulfid + 3 Isodecylchloracetat
40. Monobenzylzinnsulfid + 3 Butylchloracetat
41. Monophenylzinnsulfid + 3 Cyclohexylchloracetat
42. Monoallylzinnsulfid + 3 Benzylchloracetat
43. Monomethylzinnsulfid + 3 2-Chloräthylstearat
44. Monobutylzinnsulfid + 3 2-Chloräthyloleat
45. Monocyclohexylzinnsulfid + 3 2-Chloräthylbutyrat
46. Monomethylzinnsulfid + 3 2-Chloräthylmethacrylat
47. Monomethylzinnsulfid + 3 Hexyl-3-chlorpropionat
48. Monobutylzinnsulfid + 3 Allyl-bromid

Die Temperatur ist nicht kritisch, jedoch wird gewöhnlich erhitzt, vorzugsweise auf 130 bis 155°C. Die Temperatur beträgt gewöhnlich mindestens 90°C und kann zum Beispiel bis 200°C betragen.

Sofern nichts anderes angegeben ist, beziehen sich alle Teile und Prozentsätze auf das Gewicht.

Dass in Abwesenheit eines aprotischen Lösungsmittels die Verwendung eines getrockneten Sulfids nicht zu einer Umsetzung führt, geht aus Beispiel 1 hervor.

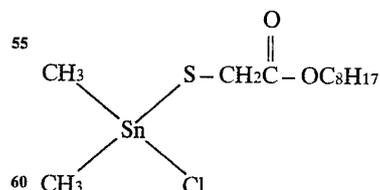
#### Beispiel 1

(Vergleichsbeispiel)

1/10 Mol getrocknetes Dimethylzinnsulfid wurde mit 1/10 Mol Isooctylchloracetat vermischt und unter Stickstoff erhitzt. Bei 90°C war das feste Dimethylzinnsulfid vollständig gelöst und es wurde eine klare, nahezu farblose Flüssigkeit erhalten. Nach zweistündiger Umsetzung bei 135 bis 145°C wurde das Reaktionsgemisch gekühlt. Bei 90°C begann das nicht umgesetzte Dimethylzinnsulfid auszufallen. Die Ausfällung wurde durch Kühlen auf 20°C vervollständigt. Das nicht umgesetzte Dimethylzinnsulfid wurde abfiltriert und durch Waschen mit Heptan vom Isooctylchloracetat befreit. Es wurden 97% des als Ausgangsmaterial verwendeten Dimethylzinnsulfids unverändert zurückgewonnen. Die Reaktionsfähigkeit von nassen, frisch hergestellten Sulfiden geht aus den folgenden Beispielen hervor:

#### Beispiel 2

Zu 0,4 Mol Natriumsulfid in 100 g Wasser wurden innerhalb 30 Minuten bei 50 bis 70°C 0,4 Mol wässriges (50%) Dimethylzinnchlorid gegeben. Die erhaltene Aufschlammung des Dimethylzinnsulfids wurde auf 90°C erhitzt, und dann mit 0,4 Mol Isooctylchloracetat vermischt. Nach 15 Minuten langem Erhitzen auf 95 bis 105°C bildeten sich zwei klare Schichten. Die untere organische Schicht wurde abgetrennt und zwei Stunden bei 135 bis 140°C unter Stickstoff umgesetzt. Nach dem Kühlen auf 25°C wurde das Reaktionsgemisch filtriert, um Salzspuren, die mit dem feuchten Sulfid eingeschleppt worden waren, zu entfernen. Das Produkt ist in allen Mengenverhältnissen in Benzol löslich. Man nimmt an, dass es die folgende Struktur hat.



Ausbeute: 151 g (berechnet 155)

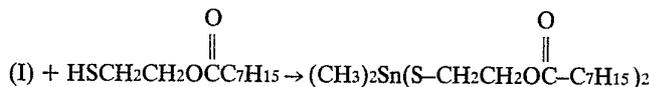
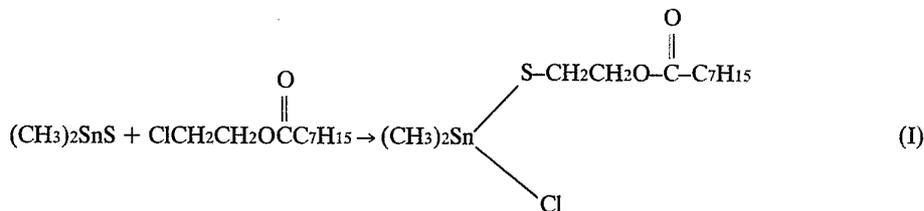
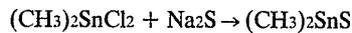
Cl: 9,0% (berechnet 9,16%)  
 S: 8,3% (berechnet 8,26%)

Verwendung des erfindungsgemäss hergestellten Produkts:

0,2 Mol des obigen Produktes wurden mit 0,2 Mol Isooctylthioglycolat und 0,2 Mol wässrigem Ammoniak in guter Ausbeute zu Dimethylzinn-bis-(isooctylthioglycolat) umgesetzt. Diese Verbindung wurde als Stabilisierungsmittel für Polyvinylchlorid untersucht und mit Dimethylzinn-bis-(isooctylthioglycolat) verglichen, das in üblicher Weise aus Dimethylzinn-dichlorid und Isooctylthioglycolat hergestellt worden war. Die beiden Stabilisierungsmittel erwiesen sich als gleich gut.

#### Beispiel 3

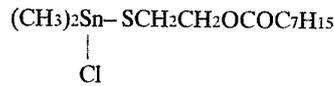
Zu 0,2 Mol Natriumsulfid in 50 g Wasser wurden innerhalb von 30 Minuten bei 50 bis 70°C 0,2 Mol wässriges Dimethylzinn-dichlorid gegeben. Die erhaltene Aufschlämmung des Dimethylzinn-sulfids wurde auf 90°C erhitzt und dann mit 0,2 Mol 2-Chlor-äthyl-octanoat vermischt. Nach 15 Minuten langem Vermischen und Erhitzen auf 95 bis 105°C löste sich das Dimethylzinn-sulfid in der organischen Phase und beim Stehen entstanden zwei klare Schichten. Die untere organische Phase wurde abgetrennt und zwei Stunden unter Stickstoff bei 145 bis 155°C umgesetzt. Nach dem Kühlen auf 25°C fiel kein Dimethylzinn-sulfid aus, was auf eine vollständige Umsetzung



#### Beispiel 4

Zu einem Gemisch aus 50 g Wasser, 0,2 Mol Methylzinn-trichlorid und 0,2 Mol Isooctylthioglycolat wurden 0,2 Mol verdünntes wässriges Natriumhydroxid und dann 0,2 Mol verdünntes wässriges Natriumsulfid gegeben. Das Gemisch wurde auf 80°C erhitzt und dann stehengelassen. Die untere organische Phase wurde abgetrennt, mit 0,2 Mol Isooctylchloracetat

zum Produkt der Formel



anzeigt. Das erfindungsgemäss erhaltene Produkt wurde mit 0,2 Mol 2-Mercaptoäthyl-octanoat und 0,2 Mol wässrigem Ammoniak zu Dimethylzinn-bis-(2-thioäthyl-octanoat) umgesetzt.

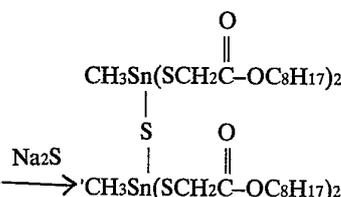
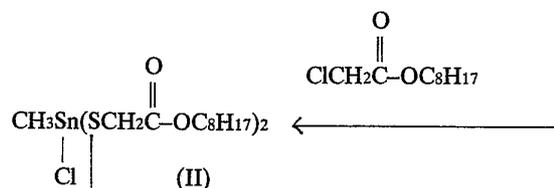
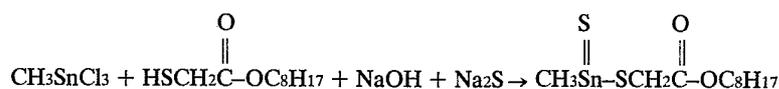
Ausbeute: 94,8% (bezogen auf das Dimethylzinn-dichlorid)  
Aussehen: farbloses Öl

Bei der Stabilisierung von Polyvinylchlorid zeigte es die gleiche Wirkung wie die gleiche, jedoch aus Dimethylzinn-dichlorid und 2-Mercaptoäthyl-octanoat hergestellte Verbindung.

Man nimmt an, dass die vorstehenden Umsetzungen nach folgendem Schema verlaufen:

vermischt und zwei Stunden unter Stickstoff auf 145 bis 155°C erhitzt. Dabei entstand erfindungsgemäss das Produkt der Formel II.

Nach dem Kühlen wurde das erfindungsgemäss erhaltene Produkt der Formel II durch Behandlung mit 0,1 Mol wässrigem Natriumsulfid weiter umgesetzt. Man nimmt an, dass die Umsetzungen wie folgt verlaufen:



Ausbeute: 105 g (94,4%)  
Aussehen: farbloses Öl

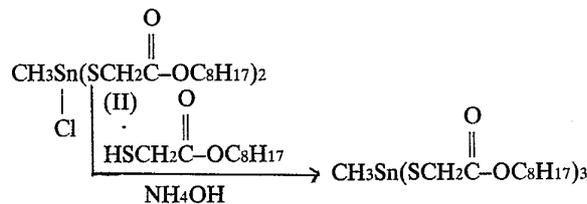
Die Wirkung als Stabilisierungsmittel für Polyvinylchlorid war ebenso gut, wie die der gleichen, aus Methylzinntrichlorid, Isooctylthioglycolat und Natriumsulfid hergestellten Verbindung.

Die gemäss Beispiel 4 erhaltene Verbindung der Formel II kann auch zur folgenden Herstellung verwendet werden:

Nach dem Abkühlen wird aus der Verbindung der Formel II mit 0,2 Mol Isooctylthioglycolat und 0,2 Mol wässrigem Ammoniak das Methylzinn-tris-isooctylthioglycolat als farbloses Öl in einer Menge von 146 g erhalten.

Die Wirkung als Stabilisierungsmittel für Polyvinylchlorid war ebenso gut wie die der gleichen aus Methylzinntrichlorid, Isooctylthioglycolat und wässrigem Ammoniak hergestellten Verbindung.

Reaktionsverlauf:



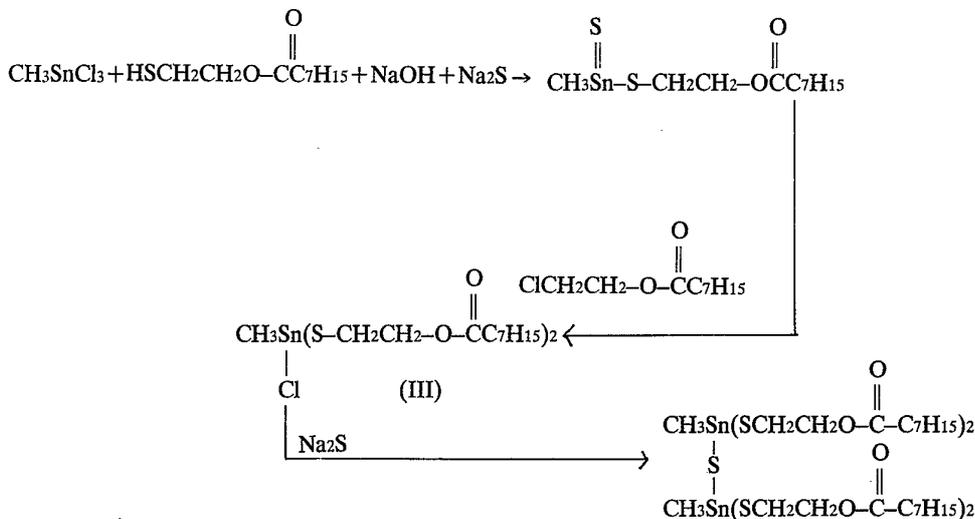
*Beispiel 5*

Das Verfahren des Beispiels 4 wurde mit der Abweichung wiederholt, dass 2-Mercaptoäthyl-octanoat anstelle von Isooctylthioglycolat und 2-Chloräthyl-octanoat anstelle von Isooctylchloracetat in den gleichen molaren Mengen verwendet wurden. Dabei entstand erfindungsgemäss das Produkt der Formel III. Das Produkt wurde anschliessend mit Natriumsulfid zum

Thio-bis-[methylzinn-bis-(2-thioäthyl-octanoat)] umgesetzt, das ein hellgelbes Öl darstellt.

Die Wirkung als Stabilisierungsmittel für Polyvinylchlorid war ebenso gut wie die der gleichen aus Methylzinntrichlorid, 2-Mercaptoäthyl-octanoat und Natriumsulfid hergestellten Verbindung.

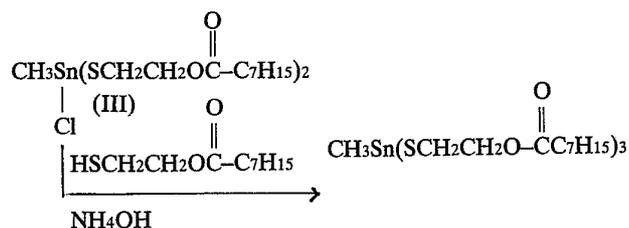
Reaktionsverlauf:



Die Verbindung der Formel III kann auch zur Umsetzung mit 2-Mercaptoäthyl-octanoat verwendet werden. Es wird dabei in guter Ausbeute Methylzinn-tris-(2-thioäthyl-octanoat), das ein farbloses Öl darstellt, erhalten.

Seine PVC-Stabilisierungswirkung ist ebenso gut wie die der gleichen aus Methylzinntrichlorid und 2-Mercaptoäthyl-octanoat hergestellten Verbindung.

Reaktionsverlauf:



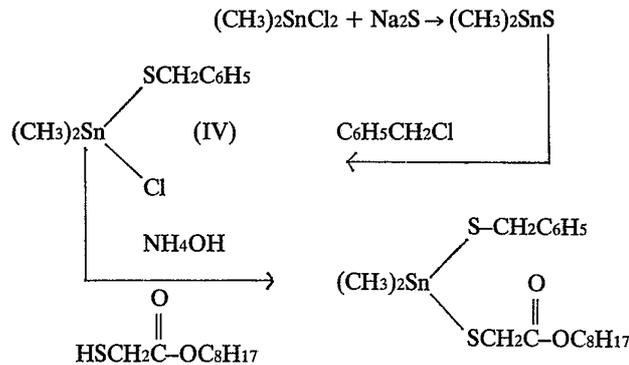
*Beispiel 6*

Zu 0,2 Mol Natriumsulfid in 50 g Wasser wurden innerhalb von 30 Minuten bei 50 bis 70°C 0,2 Mol wässriges Dimethylzinnchlorid gegeben. Die erhaltene Aufschlämmung des Dimethylzinn-sulfids wurde auf 90°C erhitzt, und dann mit 0,2 Mol Benzylchlorid vermischt. Nach 10 Minuten langem Vermischen und Erhitzen auf 95 bis 100°C löst sich das Dimethylzinn-sulfid in der organischen Phase, und beim Stehen bildeten sich zwei klare Schichten. Die untere organische

Phase wurde abgetrennt und zwei Stunden unter Stickstoff bei 145 bis 155°C umgesetzt. Dabei entstand erfindungsgemäss das Produkt der Formel IV. Nach dem Köhlen auf 30°C wurde das so erhaltene Produkt mit 0,2 Mol Isooctylthioglycolat und 0,2 Mol wässrigem Ammoniak in guter Ausbeute zu Dimethylzinn-isooctylthioglycolat-benzyl-mercaptid (gelbes Öl) umgesetzt.

Die erhaltene Verbindung erwies sich als wirksames Stabilisierungsmittel für Polyvinylchlorid.

## Reaktionsverlauf:

*Beispiel 7*

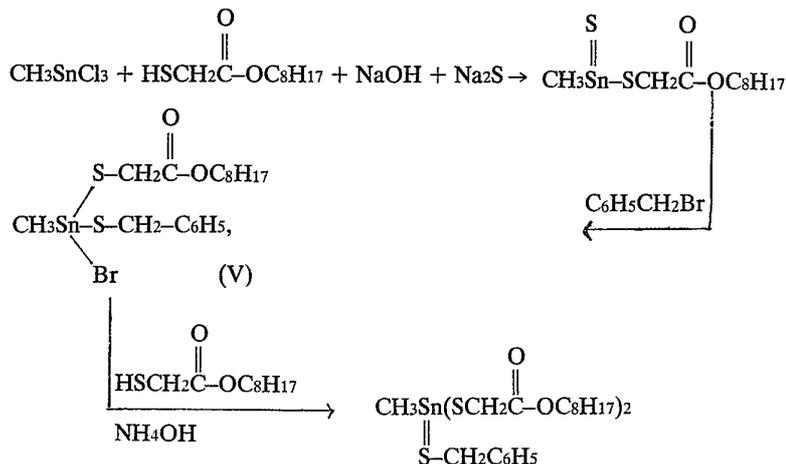
Zu einem Gemisch aus 50 g Wasser, 0,2 Mol Methylzinntrichlorid und 0,2 Mol Isooctylthioglycolat wurden 0,2 Mol verdünntes wässriges Natriumhydroxid und dann 0,2 Mol verdünntes wässriges Natriumsulfid gegeben. Das Gemisch wurde auf 80°C erhitzt und dann stehengelassen. Die untere Produktphase wurde abgetrennt, mit 0,2 Mol Benzylbromid vermischt und zwei Stunden unter Stickstoff auf 145 bis 155°C erhitzt.

Dabei entstand erfindungsgemäss das Produkt der Formel V.

Nach dem Köhlen wurde das so erhaltene Produkt mit 0,2 Mol Isooctylthioglycolat und 0,2 Mol wässrigem Ammoniak vermischt. Man erhielt Methylzinn-bis-(isooctylthioglycolat)-benzyl-mercaptid (gelbes Öl) in guter Ausbeute.

Die erhaltene Verbindung erwies sich als wirksames Stabilisierungsmittel für Polyvinylchlorid.

## Reaktionsverlauf:

*Beispiel 8*

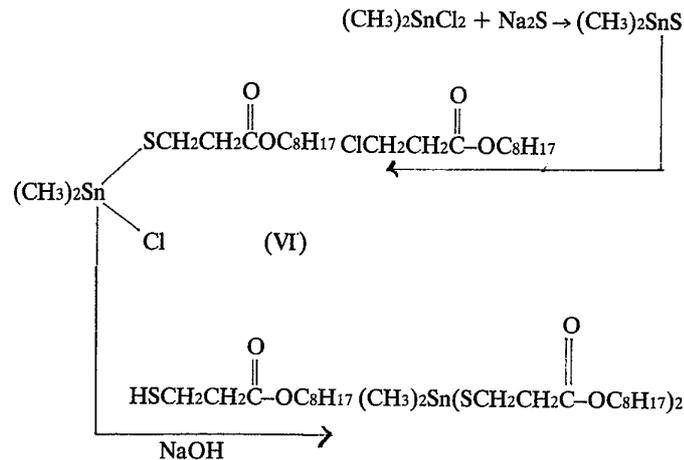
Zu 0,2 Mol Natriumsulfid in 50 g Wasser wurden innerhalb von 30 Minuten bei 50 bis 70°C 0,2 Mol wässriges Dimethylzinnchlorid gegeben. Die erhaltene Aufschlämmung des Dimethylzinn-sulfids wurde auf 90°C erhitzt und dann mit 0,2 Mol Isooctyl-3-chlorpropionat vermischt. Nach dem 15 Minuten langen Vermischen und Erhitzen auf 95 bis 105°C löste sich das Dimethylzinn-sulfid in der organischen Phase und beim Stehen entstanden zwei klare Schichten. Die untere

organische Phase wurde abgetrennt und zwei Stunden unter Stickstoff bei 145 bis 155°C umgesetzt. Dabei entstand erfindungsgemäss das Produkt der Formel VI.

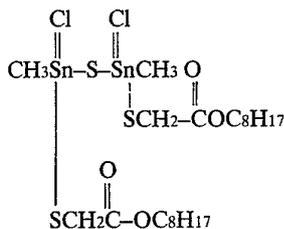
Nach dem Köhlen wurde das so erhaltene Produkt mit 0,2 Mol Isooctyl-3-mercaptopropionat und 0,2 Mol wässrigem Natriumhydroxid in guter Ausbeute zu Dimethylzinn-bis-isooctyl-thiopropionat (farbloses Öl) umgesetzt.

Die Untersuchung in Polyvinylchlorid ergab eine gute Stabilisierungswirkung.

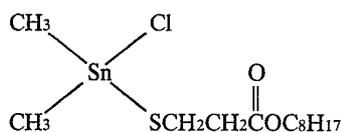
Reaktionsverlauf:

*Beispiel 9*

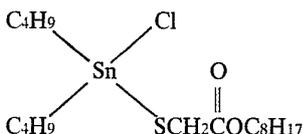
Eine Aufschlammung aus 0,5 Mol Monomethylzinn sulfid in Wasser, die man durch Umsetzung von wässrigem Natriumsulfid mit Methylzinntrichlorid erhalten hatte, wurde mit 1,0 Mol Isooctylchloracetat vermischt und in der in Beispiel 2 beschriebenen Weise erhitzt und weiterbehandelt. Man nimmt an, dass das erhaltene Produkt die folgende Struktur hatte:

*Beispiel 10*

Das Beispiel 2 wurde mit der Abweichung wiederholt, dass man anstelle des Isooctylchloracetats die gleiche molare Menge Isooctyl-3-chlorpropionat verwendete. Man erhielt:

*Beispiel 11*

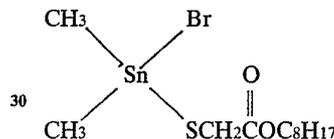
Das Beispiel 2 wurde mit der Abweichung wiederholt, dass man das Dimethylzinn dichlorid durch die gleiche molare Menge Dibutylzinn dichlorid ersetzte. Man erhielt:

*Beispiel 12*

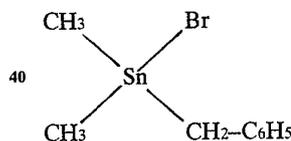
Das Beispiel 9 wurde mit der Abweichung wiederholt, dass man anstelle des Methylzinntrichlorids die gleiche molare Menge Butylzinntrichlorid verwendete. Man erhielt das Butylanalogue des Beispiels 9.

*Beispiel 13*

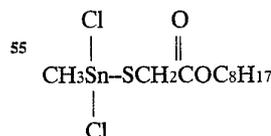
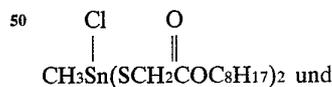
Das Beispiel 2 wurde mit der Abweichung wiederholt, dass man anstelle des Isooctylchloracetats die gleiche molare Menge Isooctylbromacetat verwendete. Man erhielt:

*Beispiel 14*

Das Beispiel 6 wurde mit der Abweichung wiederholt, dass man anstelle des Benzylchlorids die gleiche molare Menge Benzylbromid verwendete. Man erhielt das Produkt:

*Beispiel 15*

Das Verfahren des Beispiels 9 wurde mit der Abweichung wiederholt, dass man 1,5 Mole Isooctylchloracetat verwendete. Man nimmt an, dass das erhaltene Produkt aus einer Mischung gleicher molarer Mengen von



bestand.

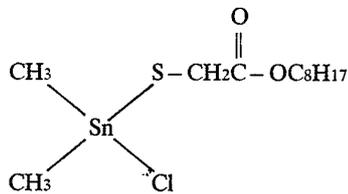
Zur Herstellung der Ausgangsverbindungen für die Umsetzung (5) kann eine Verbindung der allgemeinen Formel  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$  mit einer Verbindung der allgemeinen Formel  $\text{HSR}_1$  und Alkalimetall (zum Beispiel Natrium oder Kalium)- oder Ammoniumsulfid in Wasser umgesetzt werden. Die Verbindung  $\text{HSR}_1$  kann ein beliebiges  $\text{HSR}_1$ -Analoges zu den oben genannten  $\text{R}_1\text{X}$ -Verbindungen sein.

In dem durch die Beispiele 4, 5 und 7 erläuterten erfindungsgemässen Verfahren wurde die organische Phase für die Umsetzung mit dem Isooctylchloracetat, dem 2-Chloräthylchloracetat oder dem Benzylbromid nicht getrocknet und enthielt daher Wasser.

Wie schon erwähnt, ist die Temperatur nicht kritisch, wird aber vorzugsweise zwischen 130 und 155°C gehalten. Gewöhnlich liegt sie zwischen 100°C und dem Siedepunkt des Katalysators, wenn ein Katalysator verwendet wird. Alle Katalysatoren stellen bei den Reaktionstemperaturen Flüssigkeiten dar.

#### Beispiel 16

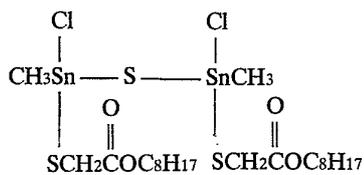
0,5 Mol Dimethylzinn-sulfid wurden mit 0,5 Mol Isooctylchloracetat und 75,0 g Dimethylformamid vermischt und zwei Stunden auf 130 bis 135°C erhitzt. Das Dimethylformamid wurde aus dem Reaktionsgemisch durch Erhitzen auf eine Endtemperatur des Reaktionsgefässes von 110°C bei 10 mm Hg abdestilliert. Der Rückstand (das Produkt) wurde durch Filtrieren geklärt. Ausbeute: 188,5 g (97,3% der Theorie) eines hellgelben Öls. Es ist in Heptan und Aceton löslich. Das NMR-Spektrum des Produktes stimmte mit der erwarteten Struktur überein:



Cl: 9,2% (berechnet 9,16%)  
S: 8,4% (berechnet 8,26%)

#### Beispiel 17

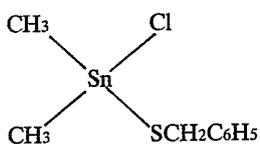
0,5 Mol Monomethylzinn-sulfid  $(\text{CH}_3\text{SnS})_2\text{S}$  wurde mit 1,0 Mol Isooctylchloracetat und 150 g Dimethylformamid vermischt. Dann wurde zwei Stunden auf 130 bis 135°C erhitzt. Das Dimethylformamid wurde im Vakuum bei 110°C und 10 mm Hg entfernt. Der Rückstand wurde filtriert. Man erhielt 370,0 g gelbes Öl (95,0% der Theorie). Das Produkt ist in Benzol und Aceton löslich. Man nimmt an, dass es die folgende Struktur hat:



Cl: 9,4% (berechnet 9,12%)  
S: 11,9% (berechnet 12,3%)

#### Beispiel 18

Ein Gemisch aus 0,1 Mol Dimethylzinn-sulfid, 0,1 Mol Benzylchlorid und 40 g Dimethylformamid wurde zwei Stunden auf 130 bis 135°C erhitzt. Nach der Entfernung des Dimethylformamids bei 110°C und 10 mm Hg blieben 30,5 g hellgelbes Öl zurück. Die theoretische Ausbeute betrug 30,7 g für:

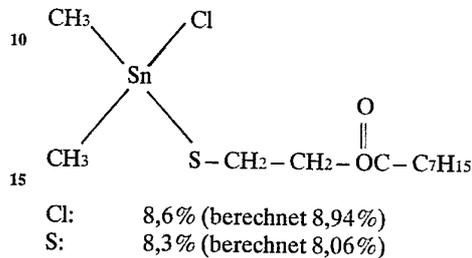


S: 10,2% (berechnet 10,4%)  
Cl: 11,6% (berechnet 11,5%)

#### Beispiel 19

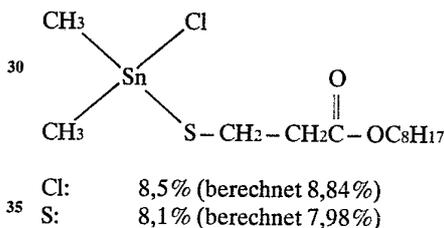
Ein Gemisch aus 0,1 Mol Dimethylzinn-sulfid, 0,1 Mol 2-Chloräthylchloracetat und 40 g Dimethylformamid wurde unter einer Stickstoffatmosphäre vier Stunden auf 150°C erhitzt.

Nach der Entfernung des Dimethylformamids bei 120°C und 10 mm Hg und dem Filtrieren erhielt man 34,2 g eines gelben Öls. Die theoretische Ausbeute betrug 39,7 g für:



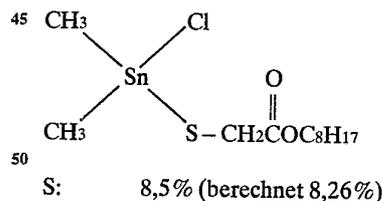
#### Beispiel 20

0,5 Mol Dimethylzinn-sulfid wurden mit 0,5 Mol Isooctyl-3-chlorpropionat und 75 g Dimethylacetamid vermischt und vier Stunden auf 145 bis 155°C erhitzt. Nach der Entfernung des Dimethylacetamids bei 120°C und 10 mm Hg und dem Filtrieren erhielt man 194,6 g eines gelben Öls. Die theoretische Ausbeute betrug 200,7 g für



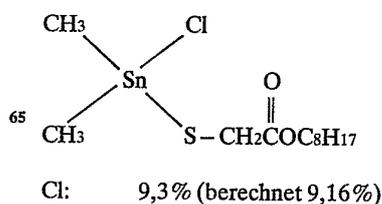
#### Beispiel 21

Ein Gemisch aus 0,1 Mol Dimethylzinn-sulfid, 0,1 Mol Isooctylchloracetat und 40 g Dimethylsulfoxid wurde 1½ Stunden unter Stickstoff auf 130°C erhitzt. Nach der Entfernung des Dimethylsulfoxids bei 110°C und 10 mm Hg blieben 32,0 g eines roten Öls zurück.



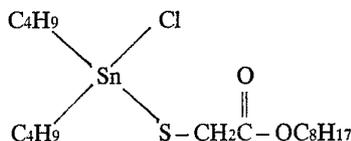
#### Beispiel 22

Ein Gemisch aus 0,1 Mol Dimethylzinn-sulfid, 0,1 Mol Isooctylchloracetat und 30 g Tris-(dimethylamino)-phosphinid wurde zwei Stunden auf 130°C erhitzt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels bei 120°C und 10 mm Hg verblieben 37,1 g eines gelben Öls.



*Beispiel 23*

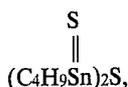
Ein Gemisch aus 0,2 Mol Dibutylzinn-sulfid, 0,2 Mol Isooctylchloracetat und 40,0 g Dimethylformamid wurde unter Stickstoff zwei Stunden auf 130 bis 135°C erhitzt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels und dem Filtrieren erhielt man 93,8 g einer gelben Flüssigkeit. Die theoretische Ausbeute betrug 94,3 g für:



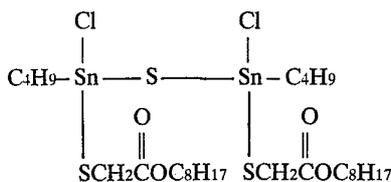
Cl: 7,2% (berechnet 7,51%)  
S: 6,5% (berechnet 6,77%)

*Beispiel 24*

Ein Gemisch aus 0,1 Mol Monobutylzinn-sulfid



0,2 Mol Isooctylchloracetat und 40,0 g Dimethylformamid wurde unter Stickstoff zwei Stunden auf 130 bis 135°C erhitzt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels bei 120°C und 10 mm Hg erhielt man 83,7 g eines viskosen bernsteinfarbenen Öls. Die theoretische Ausbeute betrug 86,1 g für:



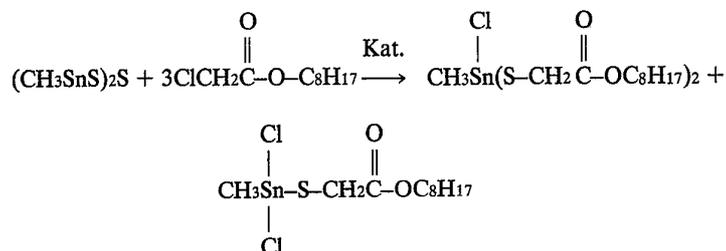
Cl: 8,0% (berechnet 8,22%)  
S: 10,7% (berechnet 11,10%)

*Beispiel 25*

Ein Gemisch aus 0,1 Mol Bis-(tributylzinn)-sulfid, 0,1 Mol Isooctylchloracetat und 20 g Dimethylformamid wurde zwei

S: 9,6% (berechnet 9,76%)  
Cl: 10,9% (berechnet 10,82%)

Angenommener Reaktionsverlauf:



Das Beispiel 28 zeigt, dass durch Variieren des Molverhältnisses Monoorganozinnsulfid zu R<sub>1</sub>X-Verbindung von 1:2 auf 1:3 die erhaltenen Produkte verändert werden. Anstelle des

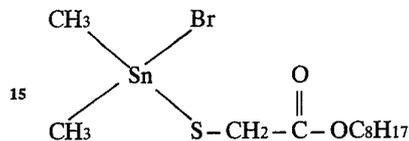


und anstelle des Isooctylchloracetats jede andere Verbindung der allgemeinen Formel R<sub>1</sub>X verwendet werden.

Stunden auf 130 bis 135°C erhitzt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels und dem Filtrieren verblieben 91,3 g gelbes Öl. Cl: 4,1% (berechnet 4,32%)

*Beispiel 26*

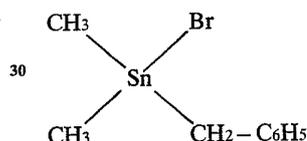
Ein Gemisch aus 0,1 Mol Dimethylzinn-sulfid, 0,1 Mol Isooctylbromacetat und 20,0 g Dimethylformamid wurde unter Stickstoff zwei Stunden auf 130 bis 135°C erhitzt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels bei 110°C und 10 mm Hg verblieben 37,8 g gelbes Öl. Die theoretische Ausbeute betrug 43,2 g für



Br: 17,9% (berechnet 18,5%)

*Beispiel 27*

Ein Gemisch aus 0,1 Mol Dimethylzinn-sulfid, 0,1 Mol Benzylbromid und 30 g Dimethylformamid wurde zwei Stunden auf 130°C erhitzt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels verblieben 33,8 g gelbes Öl. Die theoretische Ausbeute betrug 35,2 g für:



Br: 21,9% (berechnet 22,7%)

*Beispiel 28*

0,5 Mol Monomethylzinn-sulfid (CH<sub>3</sub>SnS)<sub>2</sub>S wurde mit 1,5 Mol Isooctylchloracetat und 150 g N-Methyl-2-pyrrolidon vermischt und zwei Stunden auf 130 bis 135°C erhitzt. Das N-Methyl-2-pyrrolidon wurde im Vakuum bei 120°C und 10 mm Hg zurückgewonnen. Der erhaltene Rückstand wurde filtriert und ergab 465 g eines bernsteinfarbenen Öls (94,6% der Theorie).

(CH<sub>3</sub>SnS)<sub>2</sub>S in Beispiel 28 kann jede andere Verbindung der allgemeinen Formel