



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.10.77 (P. 201837)

Pierwszeństwo: 02.11.76 Stany Zjedno-
czone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 25.09.78

Opis patentowy opublikowano: 25.05.1981

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Republiki Polskiej

Int. Cl.² C07F 7/22

Twórcy wynalazku: Robert Dally Dworkin, Adam Joseph Ejck

Uprawniony z patentu: M & T Chemicals Inc. Rahway (Stany Zjedno-
czone Ameryki)

Sposób wytwarzania związków cynoorganicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania związków cynoorganicznych, a w szczególności cynoorganicznych pochodnych estrów merkaptalkoholi o wzorze $R S_n [S(CH_2)_m OCOR']_q$, w którym R i R' oznaczają rodnik alkilowy o 1—20 atomach węgla, cykloalkilowy, aryłowy, alkaryłowy lub aralkilowy, m oznacza liczbę całkowitą 2 lub 3, a q oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2.

W opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 2 870 182 przedstawiono związki o wzorze $R_n SnA_{4-n}$, w którym R oznacza jeden z podanych wyżej dla znaczenia R rodników węglowodorowych, n oznacza liczbę 1, 2 lub 3, a A oznacza rodnik otrzymany po usunięciu atomu wodoru z grupy —SH estru merkaptalkoholu. Według tego opisu, związki odpowiadające powyższemu wzorowi można otrzymać działając na merkaptalkohol kwasem karboksylowym, w obecności odpowiedniego katalizatora estryfikacji, a następnie na otrzymany ester halogenkiem cynoorganicznym, tlenkiem cynoorganicznym lub kwasem cynoorganicznym. Ten sposób ma jednak szereg wad. Po pierwsze, estryfikacja merkaptalkoholu jest reakcją równowagową, która prawie zawsze wymaga kwasowego katalizatora i usuwania wody powstającej w reakcji, by uzyskać pożądaną produkt z użyteczną wydajnością, w możliwym do przyjęcia czasie. Kwasowy katalizator może promować szereg niepożądanych reakcji ubocznych, w tym polimeryzację merkaptalkoholu.

2

Polimer może zawierać grupy końcowe, reagujące ze związkiem cynoorganicznym, jednakże taki produkt w licznych zastosowaniach, w tym w stabilizowaniu polimerów chlorku winylu, nie jest nawet w przybliżeniu tak skuteczny, jak pożądanym monester. Drugą niepożądaną cechą wyżej wspomnianego sposobu według dotychczasowego stanu techniki jest to, że w czasie estryfikacji i w czasie reakcji estru ze związkiem cynoorganicznym konieczne jest usuwanie wody. Usuwanie wody wymaga ogrzewania, co nie tylko zwiększa koszty procesowe, związane z dodatkowym wkładem energii lecz również powoduje powstawanie w większych ilościach produktów reakcji ubocznych. Ponadto, często z wodą usuwany jest w znacznej ilości merkaptalkohol, co stwarza konieczność stosowania tego reagentu w nadmiarze w stosunku do ilości stechiometrycznej.

Stwierdzono, że można uniknąć wad sposobu według dotychczasowego stanu techniki, jeżeli najpierw przeprowadzi się reakcję merkaptalkoholu ze związkiem cynoorganicznym, a następnie estryfikację. Reakcje halogenków i tlenków cynoorganicznych z merkaptanami i alkoholami są opisane w literaturze chemicznej. Na podstawie tych doniesień można oczekiwać uzyskania mieszaniny co najmniej dwóch produktów, jednego zawierającego wiązania cyna-tlen i drugiego zawierającego wiązania cyna-siarka.

Nieoczekiwanie, w procesie prowadzonym spo-

sobem według wynalazku jedynie merkaptydowa ($-\text{SH}$) część merkaptokoalkoholu reaguje ze związkiem cynoorganicznym. Część wodorotlenowa części ~~szkieletu~~ pozostaje dostępna dla kwasu karboksylowego lub jego estru w następnej reakcji estryfikacji.

Sposób według wynalazku wytwarzania związków cynoorganicznych o wzorze $R_q \text{Sn}[\text{S}(\text{CH}_2)_m \text{OCOR}]_{4-q}$, w którym R i R' oznaczają rodnik alkilowy o 1—20 atomach węgla, cykloalkilowy, ary- 10 lowy, alkarylowy lub aralkilowy, m oznacza liczbę całkowitą 2 lub 3, a q oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2, obejmuje następujące operacje: działanie na 2-merkaptoetanol lub 3-merkaptopropanol ste- 15 chiometryczną ilością tlenu cynoorganicznego o wzorze $R_2\text{SnO}$, gdy $q=2$ lub kwasu cynoorganicznego o wzorze RSnOOH lub bezwodnika tego kwasu, gdy $q=1$ i następne działanie na otrzy- 20 many produkt stechiometryczną ilością kwasu karboksylowego o wzorze $\text{R}'\text{COCH}$ lub estru tego kwasu o wzorze $\text{R}'\text{COOR}$, w którym R' oznacza rodnik alkilowy o 1—20 atomach węgla oraz usu- 25 wanie powstającej jako produkt uboczny wody lub alkoholu R'' OH z mieszaniny reakcyjnej i wyodrębnianie związku cynoorganicznego. Alko- 30 hol R''OH ewentualnie pozostaje w mieszaninie reakcyjnej, jeżeli R'' jest rodnikiem o więcej niż 10 atomach węgla.

Alternatywnie, tlenek cynoorganiczny można zany- 30 m $R_q \text{SnX}_4 - q$, gdzie X oznacza atom chloru, stąpic odpowiednim halogenkiem cynoorganicz- bromu lub jodu, a q oznacza liczbę 1 lub 2. Na halogenek cynoorganiczny działa się wodnym roz- 35 tworem nieorganicznej zasady. Zasadę stosuje się w ilości co najmniej równoważnej liczbie moli atomów X. Reakcja daje odpowiedni tlenek cyno- organiczny, lub kwas cynoorganiczny, na który następnie działa się merkaptokoalkoholem, jak wy- 40 żej opisano.

Pierwszą operacją w sposobie według wynalazku wytwarzania cynoorganicznych estrów merk- 40 kaptokoalkoholi jest działanie na tlenek cynoorga- niczny, kwas tiocynoorganiczny lub bezwodnik tego kwasu 2-merkaptoetanolem lub 3-merkaptopro- panolem. Związek cynoorganiczny można wytworzyć i wyodrębnić przed działaniem na niego merk- 45 kaptokoalkoholem lub wytworzyć go w miesza- ninie reakcyjnej, działając na odpowiedni halo- genek cynoorganiczny wodnym roztworem nieor- ganicznej zasady. Halogenki cynoorganiczne przed- 50 stawia ogólny wzór $R_q \text{SnX}_4 - q$. Symbole R, X i q mają wyżej podane znaczenia. Zasadę stosuje się w ilości wystarczającej do przereagowania ze wszystkimi atomami chlorowca, obecnymi w halo- genku cynoorganicznym. Należy rozumieć, że na 55 każdy mol trójhalogenku związku cynoorganicz- nego zaużywa się 3 równoważniki zasady, a na dwuhalogenek 2 równoważniki.

Jak podano powyżej, w powyższych wzorach X 60 oznacza atom chloru, bromu lub jodu, a R ozna- cza rodnik alkilowy o 1—20 atomach węgla, cyklo- alkilowy, arylowy, alkarylowy lub aralkilowy. Gdy R jest rodnikiem alkilowym, to może to być ro- 65 dnik metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, lub ich wyższe homologi zawierające do

20 atomów węgla. Odpowiednimi rodnikami cy- kloalkilowymi są, np. cyklopropylowy, cyklo- butylowy, cykloheksylowy i cyklooktylowy. Gdy R jest rodnikiem arylowym, to korzystnie jest 5 to rodnik fenylowy, lecz może nim być rów- nież rodnik naftylowy, antracenyłowy lub dwu- fenylowy. Odpowiednimi rodnikami aralkilowy- mi są np. benzylowy i β -fenyloetylowy. Gdy R jest rodnikiem alkarylowym, to może to być 10 np. jeden z izomerycznych rodników toliłowych, ksylilowych lub innych rodników fenylowych pod- stawicznych rodnikami alkilowymi.

Jako zasadę można stosować wodorotlenek amo- nu, wodorotlenek metalu alkalicznego, jak wodo- 15 rotlenek sodu lub wodorotlenek metalu ziem al- kalicznych, np. wodorotlenek wapnia. Zamiast wodorotlenku można stosować odpowiedni alkanolan, jak metylan sodu.

Reakcja między atomami chlorowca halogenku 20 cynoorganicznego i zasadą zachodzi w tempera- turze pokojowej szybko i często jest wysoce egzo- termiczna. Dlatego halogenek cynoorganiczny nale- ży do wodnego roztworu zasady dodawać stop- niowo, przy mieszaniu i chłodzeniu mieszaniny 25 reakcyjnej, dla uniknięcia miejscowego przegrza- nia. Może być pożądane kontynuowanie miesza- nia po dodaniu całości halogenku cynoorganicz- nego, dla polepszenia warunków przenoszenia ciepła i zwiększenia w ten sposób szybkości chłodzenia.

Niezależnie od tego, w jaki sposób została otrzy- 30 mana, na wodną zawiesinę zawierającą tlenek cy- noorganiczny lub kwas cynoorganiczny działa się odpowiednim merkaptokoalkoholem. Szybkość tej reakcji jest znacznie mniejsza od szybkości reakcji 35 halogenku cynoorganicznego z zasadą. Dlatego w celu przeprowadzenia reakcji w możliwym do przyjęcia czasie może być konieczne podgrzanie mieszaniny do 40—100°C. W takich warunkach reakcja zachodzi zwykle w ciągu 5 do 60 minut. 40 Merkaptokoalkohol stosuje się w ilości 3 mole na mol związku cynoorganicznego z jednym rodni- kiem węglowodorowym. W przypadku związku z dwoma rodnikami węglowodorowymi, merkap- 45 toalkohol stosuje się w ilości 2 mole na mol.

Najłatwiej osiągalnymi merkaptokoalkoholami są 2-merkaptoetanol i 3-merkaptopropanol. Dlatego 45 związki te są korzystne do stosowania w sposobie według wynalazku. Odpowiednie są również inne znane merkaptokoalkohole, np. 4-merkaptobutanol-1.

Produkt reakcji tlenu cynoorganicznego lub 50 kwasu cynoorganicznego z merkaptokoalkoholem es- tryfikuje się dodając do mieszaniny reakcyjnej odpowiedniego kwasu karboksylowego o wzorze $\text{R}'\text{COOH}$ lub jego estru. Odpowiednie kwasy ma- ją 2—20 atomów węgla, a ich rodnikami węglo- 55 wodorowymi są rodniki alkilowe, cykloalkilowe, aryłowe, aralkilowe lub alkaryłowe, jak zawarte w wyżej opisanych halogenkach cynoorganicz- nych. R' może zawierać jeden lub większą liczbę 60 podstawników, w tym atomy chlorowców, grupę wodorotlenową, grupę alkoksyłową i grupę ni- trową. W przeciwieństwie do konwencjonalnych reakcji estryfikacji, nie jest wymagany stechio- 65 metryczny nadmiar kwasu karboksylowego i nie jest konieczne dodanie katalizatora. Korzystne są

lotniejsze alkohole o 1—4 atomach węgla, ponieważ łatwo można je usunąć w drodze destylacji.

Jeżeli produkt końcowy ma być użyty jako stabilizator chlorowcowanych polimerów, to może być 5
pożądane, by rodnik alkoholowy wyżej wspomnianego estru zawierał 12 do 20 atomów węgla, ponieważ alkohole te działają jako czynniki smar-
ne i reagujące z kwasami w formułowaniu poli-
meru. W takim przypadku alkohol będzie wyodrę-
bniany łącznie z końcowym związkami cynoorganicz-
nym. Po dodaniu kwasu lub estru, fazę wodną mieszaniny reakcyjnej oddziela się i odrzuca.

W przypadku, gdy w tym momencie rozdzielanie 15
faz ciekłych nie zachodzi samorzutnie, to można do tego doprowadzić korygując pH mieszaniny reakcyjnej do wartości 6,0—6,5, dodatkiem odpowiedniej zasady, jak wodorotlenek amonu. Po oddzieleniu fazy wodnej mieszaninę reakcyjną pod-
grzewa się do temperatury 100—180°C, w celu prze-
prowadzenia reakcji estryfikacji lub transestryfikacji, usuwając w sposób ciągły powstającą 20
w reakcji wodę, alkohol lub mieszaninę wody i estryfikującego alkoholu, za pomocą odpowiedniego aparatu destylacyjnego. Dla zmniejszenia 25
przegrzewu i towarzyszącej mu degradacji produktu, końcową porcję wody korzystnie odpędza się pod zmniejszonym ciśnieniem, zwykle 10—100 mm Hg. Po usunięciu całości wody, w naczyniu reakcyjnym pozostaje końcowy, ciekły związek 30
cynoorganiczny. Może być konieczne przesączenie tego produktu, dla usunięcia małych ilości materiałów stałych. Jak wyżej opisano, produkt może 35
zawierać również wyżej wspomniany składnik alkoholowy R' OH, w tych przypadkach, gdy R' zawiera więcej niż 10 atomów węgla.

Produkty uzyskiwane sposobem według wynalazku są użyteczne w tych samych zastosowaniach 40
co inne związki cynoorganiczne z jednym lub dwoma rodnikami węglowodorowymi, zawierające wiązania cyna-siarka. Związki te są szczególnie skutecznymi stabilizatorami cieplnymi dla poli-
merów chlorku winylu i innych wysokocząsteczkowych polimerów zawierających atomy chlorowca. Stabilizatory konwencjonalnie stosuje się w stężeniu 45
0,1—10% wagowych. Cynoorganiczne pochodne estrów merkaptalkoholi mogą również znaleźć zastosowanie jako przeciwutleniacze, dla różnorodnych materiałów. Związki, w których R' jest rodnikiem n-heptylowym są unikalne w tym sensie, że nie mają nieprzyjemnego zapachu typu merkaptanu, charakterystycznego dla tej klasy związków.

Na cynoorganiczne pochodne estrów merkaptalkoholu, wytworzone sposobem według wynalazku, można działać kwasami cynoorganicznymi 50
lub siarczkami cynoorganicznymi, uzyskując związki zawierające 2 atomy cyny połączone mostkiem siarkowym.

Podane przykłady przedstawiają korzystne warianty sposobu według wynalazku, nie ograniczając zakresu zastrzeżeń.

Przykład I. Wytwarzanie S,S', S''-tris(2-merkaptetylokaprylamono)monobutylocyny. Do szklanego reaktora, wyposażonego w chłodnicę wodną, 65

mechaniczne mieszadło i termometr dodaje się 28,8 g (0,1 mola) trójchlorku monobutylocyny i 35 ml wody. Z kolei w ciągu 7 minut, stopniowo, dodaje się 15,7 g stężonego (60% wagowych) 5
roztworu wodorotlenku amonu. W czasie reakcji prowadzi się mieszanie. W 5 minut po zakończeniu dodawania wodorotlenku amonu dodaje się, w jednej porcji, 23,9 g (0,3 mola) 2-merkaptotetanolu. Zawartość reaktora podgrzewa się do 70°C i wodorotlenkiem amonu doprowadza pH do wartości 6,5. Dodaje się 43,3 g kwasu kaprylowego i powstałą mieszaninę podgrzewa do 85°C, po 10
czym oddziela wytworzoną warstwę wodną. Reaktor wyposaża się do destylacji, przepłukuje azotem i w ciągu 2,5 godzin podgrzewa jego zawartość w 140°C. Ciekłą pozostałość jasnożółtej barwy przesącza się, otrzymując 72,6 g produktu, co odpowiada 93% wydajności teoretycznej. 13,6 g destylatu nie wykazuje nieprzyjemnego zapachu, charakterystycznego dla pochodnych merkaptotetanolu.

Przykład II. Wytwarzanie S,S', S''-tris(-merkaptetylooleiniano)monobutylocyny sposobem według dotychczasowego stanu techniki. Do szklanego reaktora, wyposażonego w chłodnicę wodną, mechaniczne mieszadło i termometr dodaje się 58,7 g (0,15 mola) oleiniano 2-merkaptotetylu (w postaci zanieczyszczonej mieszaniny, zawierającej 86% 10
pożądanego produktu) i 14,1 g (0,05 mola) trójchlorku monobutylocyny. Z kolei w ciągu 10 minut, stopniowo, dodaje się mieszaninę zawierającą 9,1 g (0,16 mola) wodorotlenku amonu i 10 ml wody. W 10 minut po zakończeniu dodawania, w ciągu 20 minut podgrzewa się zawartość reaktora do 85—90°C. Z mieszaniny reakcyjnej 15
oddziela się fazę wodną i odrzuca ją. Z fazy organicznej odpędza się wodę przez grzanie jej w ciągu 20 minut w 120°C, pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałą ciecz oddziela się przez sączenie, uzyskując 58,6 g produktu (wydajność 87%).

Powyższy przykład wykazuje, że w sposobie według dotychczasowego stanu techniki wydajność produktu jest niższa niż w sposobie według wynalazku. Dalszą korzyścią sposobu według wynalazku jest to, że nie jest wymagane stosowanie 20
wstępnie wytworzonego estru merkaptalkoholu.

Przykład III. Wytwarzanie S,S', S''-tris(2-merkaptetylooleiniano)monobutylocyny w drodze transestryfikacji. Przykład wykazuje, że do reakcji z produktem przejściowym (cynoorganiczną pochodną 2-merkaptotetanolu) można stosować ester 25
zamiast odpowiedniego kwasu karboksylowego. Do szklanego reaktora, wyposażonego w chłodnicę wodną, mechaniczne mieszadło i termometr dodaje się 28,2 g (0,1 mola) trójchlorku butylocyny i 35 ml wody. Po doprowadzeniu mieszaniny do 30°C, stopniowo, w ciągu 25 minut, dodaje się 19,14 g (0,33 mola) wodorotlenku amonu. Temperatura mieszaniny reakcyjnej gwałtownie wzrasta 30
do 45°C. Szybkość dodawania dobiera się tak, by utrzymać temperaturę poniżej 60°C. Z kolei w jednej porcji dodaje się 23,94 g (0,3 mola) 2-merkaptotetanolu i podgrzewa zawartość reaktora do 70°C, po czym wodorotlenkiem amonu doprowadza mieszaninę reakcyjną do pH 6,5. Dodaje się 88,9 g 65

(0,3 mola) oleinianu metylu i otrzymaną mieszaninę podgrzewa do 85°C. Po dojściu do tej temperatury, z trójfazowej mieszaniny reakcyjnej oddziela się fazę wodną i odrzuca ją. Dwie pozostałe fazy wprowadza się do reaktora wyposażonego w aparaturę destylacyjną. Zawartość reaktora w ciągu 3 godzin podgrzewa się do 140°C, w odpowiednim odbieralniku zbierając destylat. Pozostałość wykazuje widmo w podczerwieni charakterystyczne dla pożądanego produktu (silna absorpcja karbonylu estrowego z maksimum przy 5,75 μ , silne pasmo absorpcji węgiel-tlen przy 8,5 μ , średniego natężenia pasma przy 10,4 μ , charakterystyczne dla oleinianu cynoorganicznego).

Przykład IV. Oceną bis(2-merkaptotetylooleinianu)dwubutylocyny jako stabilizatora homopolimeru chlorku winylu. Preparat zawierający 100 części wagowych homopolimeru chlorku winylu, 0,5 części wosku parafinowego XL-165 i 0,2 części bis(2-merkaptotetylooleinianu)dwubutylocyny miesza się w ciągu 5 minut na walcarku z dwoma obracającymi się z różną szybkością walcami, podgrzany do 163°C. Uformowany arkusz wyjmuje się z walcarki i tnie na kwadraty o boku 2,54 cm (1 cal). Barwę arkusza ocenia się według następującej skali:

- 7 — bezbarwny
- 6 — biały
- 5 — lekko żółtawy
- 4 — wyraźnie żółty
- 3 — głęboko żółto-brązowy
- 2 — głęboko brązowy
- 1 — ciemnobrązowy lub czarny

Próbki polimeru umieszcza się w suszarce utrzymywanej w 202°C, wyjmując w pięciominutowych odstępach czasu i ocenia zgodnie z powyższą skalą barw.

Jako kontrolę stosuje się drugi zestaw próbek, sporządzonych jak wyżej opisano, lecz bez związku cynoorganicznego. Ocenę barwy próbek stabilizowanych i niestabilizowanych przedstawiono w tabelicy:

Tabela

Barwa po x minutach grzania: x =	0	5	10	15	20
Próbka ze stabilizatorem	6	6	6	5	4
Próbka bez stabilizatora	4	3+	3	2	1

Powyższe dane wykazują, że związki cynoorganiczne wytworzone sposobem według wynalazku są skutecznymi stabilizatorami polimerów chlorku winylu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania związków cynoorganicznych o wzorze $R_q Sn[S(CH_2)_m OCOOR']_4 - q$, w którym R i R' oznaczają rodniki alkilowy o 1—20 atomach węgla, cykloalkilowy, aryłowy, alkaryłowy lub aralkilowy, m oznacza liczbę całkowitą 2 lub

3, a q oznacza liczbę całkowitą 1, **znamienny tym**, że na 2-merkaptotetanol lub 3-merkaptopropanol działa się stechiometryczną ilością kwasu cynoorganicznego o wzorze $R_n SnOOH$ lub bezwodnika tego kwasu, po czym na otrzymany produkt działa się stechiometryczną ilością kwasu karboksylogo o wzorze $R'COOH$ lub estru o wzorze $R''COOR''$, w którym R' ma wyżej podane znaczenie, a R'' oznacza rodniki alkilowy o 1—20 atomach węgla, a następnie usuwa się z mieszaniny reakcyjnej wodę i wyodrębnia związek cynoorganiczny w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związki wyjściowe, w których R oznacza rodniki butylowy.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwas karboksylogo o wzorze $R'COOH$ stosuje się kwas kapryłowy lub pelargonowy.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się ester o wzorze $R''COOR''$, w którym R'' zawiera 1—4 atomów węgla.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję między merkaptotetanolą a związkiem cynoorganicznym przeprowadza się w środowisku wodnym.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na produkt z pierwszego etapu reakcji działa się estrem o wzorze $R''COOR''$, w którym R' ma znaczenie podane w zastrz. 1, a R'' oznacza rodniki alkilowy o 1—10 atomach węgla, a powstający alkohol R''OH usuwa się w drodze destylacji, przed wyodrębnieniem związku cynoorganicznego.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na produkt z pierwszego etapu reakcji działa się estrem o wzorze $R''COOR''$, w którym R' ma znaczenie podane w zastrz. 1, a R'' oznacza rodniki alkilowy o 10—20 atomach węgla, a powstający alkohol R''OH usuwa się w mieszaninie ze związkiem cynoorganicznym.

8. Sposób wytwarzania związków cynoorganicznych o wzorze $R_q Sn[S(CH_2)_m OCOOR']_4 - q$, w którym R i R' oznaczają rodniki alkilowy o 1—20 atomach węgla, cykloalkilowy, aryłowy, alkaryłowy lub aralkilowy, m oznacza liczbę całkowitą 2 lub 3, a q oznacza liczbę całkowitą 2, **znamienny tym**, że na 2-merkaptotetanol lub 3-merkaptopropanol działa się stechiometryczną ilością tlenu cynoorganicznego o wzorze $R_n SnO$, na otrzymany produkt działa się stechiometryczną ilością kwasu karboksylogo o wzorze $R'COOH$ lub estru o wzorze $R''COOR''$, w którym R' ma wyżej podane znaczenie, a R'' oznacza rodniki alkilowy o 1—20 atomach węgla, a następnie usuwa się z mieszaniny reakcyjnej wodę i wyodrębnia związek cynoorganiczny w znany sposób.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stosuje się związki wyjściowe, w których R oznacza rodniki butylowy.

10. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako kwas karboksylogo o wzorze $R'COOH$ stosuje się kwas kapryłowy lub pelargonowy.

11. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stosuje się ester o wzorze $R''COOR''$, w którym R'' zawiera 1—4 atomów węgla.

12. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że

reakcję między merkaptoalkoholem a związkiem cynoorganicznym przeprowadza się w środowisku wodnym.

13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na produkt z pierwszego etapu reakcji działa się 5 estrem o wzorze $R'COOR''$, w którym R' ma znaczenie podane w zastrz. 8, a R'' oznacza rodnik alkilowy o 1—10 atomach węgla, a powstający alkohol $R''OH$ usuwa się w drodze destylacji, przed wyodrębnieniem związku cynoorganicznego. 10

14. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że na produkt z pierwszego etapu reakcji działa się 15 estrem o wzorze $R'COOR''$, w którym R' ma znaczenie podane w zastrz. 8, a R'' oznacza rodnik alkilowy o 10—20 atomach węgla, a powstający alkohol $R''OH$ usuwa się w mieszaninie ze związkiem cynoorganicznym.

15. Sposób wytwarzania związku cynoorganicznego o wzorze $R_q Sn[S(CH_2)_m OCOR']_4-q$, w którym R i R' oznaczają rodnik alkilowy o 1—20 atomach węgla, cykloalkilowy, aryłowy, alkaryłowy lub aralkilowy, m oznacza liczbę całkowitą 2 lub 3, a q oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2, **znamienny tym**, że na halogenek cynoorganiczny o wzorze $R_q SnX_4-q$, w którym X oznacza atom chloru, 20

bromu lub jodu działa się wodnym roztworem nieorganicznej zasady, w ilości równoważników co najmniej równej liczbie moli atomów X obecnych w mieszaninie reakcyjnej oraz 4— q molami 2-merkaptoetanolu lub 3-merkaptopropanolu, następnie na otrzymany produkt działa się 4— q molami kwasu karboksylowego o wzorze $R'COOH$ lub estru o wzorze $R'COOR''$, w którym R' ma wyżej podane znaczenie, a R'' oznacza rodnik alkilowy o 1—20 atomach węgla, po czym usuwa się z mieszaniny reakcyjnej powstającą jako produkt uboczny wodę lub lotny alkohol i wyodrębnia związek cynoorganiczny.

16. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że stosuje się związki wyjściowe, w których R oznacza rodnik butylowy.

17. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że jako kwas karboksylowy o wzorze $R'COOH$ stosuje się kwas kapryłowy lub pelargonowy.

18. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że jako zasadę, którą działa się na halogenek cynoorganiczny, stosuje się wodorotlenek amonu.

19. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że stosuje się ester o wzorze $R'COOR''$, w którym R'' zawiera 1—4 atomów węgla. 25