

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Anmeldenummer: **78100533.5**

Int. Cl.³: **C 07 F 7/22**

Anmeldetag: **28.07.78**

Neue Organozinnhalogenide und Verfahren zu deren Herstellung

Priorität: **09.08.77 DE 2735757**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.02.79 Patentblatt 79/04

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
25.06.80 Patentblatt 80/13

Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB NL**

Entgegenhaltungen:
FR - A - 2 306 208
US - A - 3 440 255

Patentinhaber: **Hoechst Aktiengesellschaft**
Postfach 80 03 20
D - 6230 Frankfurt
Main 80 (DE)

Erfinder: **Korbanka, Helmut, Dr.**
Birkenstrasse 24
D - 8901 Adelsried (DE)
Scheidl, Franz, Dr.
Hans-Fischer-Strasse 4
D - 8906 Gersthofen (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Neue Organozinnhalogenide und Verfahren zu deren Herstellung

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

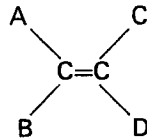
Die bekannten technischen Verfahren zur Herstellung von Organozinnhalogeniden, wie Dibutylzinnchlorid, Monobutylzinntrichlorid oder Dioctylzinnchlorid sind sehr aufwendig sowie z. T. gefährlich und daher kostspielig, da sie auf der Grignard-, Aluminiumalkyl- oder Wurtz-Synthese basieren.

5 Nach diesen Synthesen werden aus Alkyl- oder Arylchloriden und Zinntetrachlorid (Grignard, Wurtz) bzw. aus Aluminiumalkylen und Zinntetrachlorid Tetraalkyl- oder Tetraarylverbindungen hergestellt, die dann durch Komproportionierungsverfahren mit Zinntetrachlorid in die gewünschten Tri-, Di- und Monoorganozinnchloride überführt werden.

Weniger problematisch sind andere, auf metallischem Zinn basierende Verfahren. Nach dieser
10 Direkt-Synthese setzt man Zinn mit Alkylhalogeniden zu Alkylzinnhalogeniden 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 Jodverbindungen (DT—ASS 1 240 081 und 1 274 580), organischen Phosphiten (DT—OS 1 468 494), Ammonium-
15 oder Phosphoniumverbindungen (DT—AS 1 277 255 und DT—OS 1 817 549), Gemischen aus metallischem Magnesium und Jod oder Alkyljodiden (US—PS 3 440 255) usw.

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

20



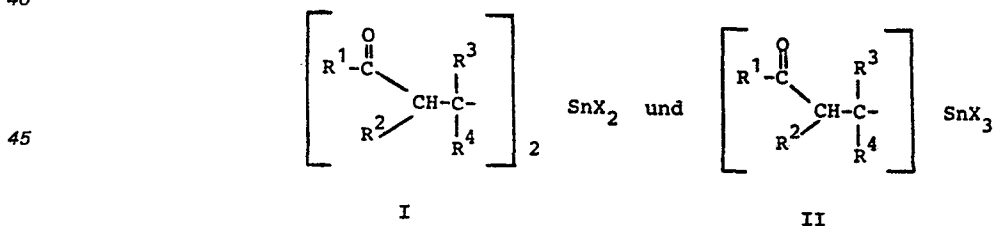
25

in der B, C und D für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest stehen und der Rest A, gegebenenfalls aber auch noch der Rest B eine der olefinischen Doppelbindung benachbarte Carbonylgruppe enthält (DT—OS 2 607 178). Die nach diesem Verfahren in hohen Ausbeuten herstellbaren Mischungen aus Organozinn- und trihalogeniden sind jedoch in manchen Fällen, insbesondere wenn bei höheren
30 Temperaturen umgesetzt wird, durch in Nebenreaktionen gebildete Polymere der Ausgangsolefine verunreinigt, 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.

Es wurde nun gefunden, daß bei Einsatz andersartiger Olefine, die zwar in Nachbarschaft zur
35 olefinischen Doppelbindung ebenfalls eine Carbonylgruppe enthalten, jedoch zusätzlich durch mindestens eine, der Doppelbindung nicht benachbarte Carboxylatgruppe substituiert sind, überraschenderweise von Polymerisaten der betreffenden Olefine freie, bisher nicht beschriebene Organozinnhalogenide in Form von Mischungen aus Di- und Trihalogeniden herstellbar sind.

Die neuen Organozinnhalogenide besitzen die allgemeinen Formeln

40



45

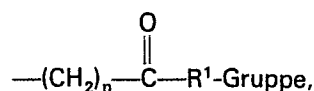
in denen

50 R¹ OH, Halogen, NH₂, ein Alkyl- oder Arylaminorest, 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 gegebenenfalls noch Halogen oder eine Hydroxyl-, Thioäther-, Äther- und/oder Carboxylgruppe tragen,

55

R² bis R⁴ 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

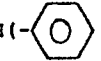
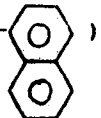
60



in der n eine Zahl von 1 bis 15 ist, darstellt,
X für Chlor, Brom oder Jod steht

und die sich in den beiden Gemischkomponenten I und II entsprechenden Reste R¹ bis R⁴ und X stets gleich sind.

Beispiele für R¹ sind —OH, —NH₂, —Cl, —Br, —J, Alkyl- und


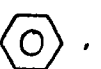
Arylaminoreste wie —NH(CH₃), —NH(—) , —N(C₂H₅)₂, —NH(—) ,


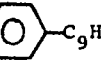

O—Alkylreste wie —OCH₃, —OC₂H₅, —OC₈H₁₇, —O—CH₂—CH—C₁₀H₂₁,
OH

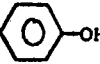
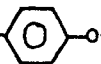
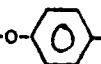
—O—CH₂—CH₂—OH, —O—CH₂—CH—CH₂—O—C(=O)—C₁₇H₃₅,
OH

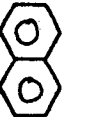
—O—CH₂—CH₂—Cl, —O—CH₂—CH₂—O—CH₃,

—O—CH₂—CH₂—S—CH₂—CH₂—OH,

—O—CH₂—CH₂—, —O—CH₂—CH—CH₂—O—,
OH

und O—Arylreste wie —O—, —O——C₉H₁₉, —O——Cl,

—O——OH, —O——O—CH₃, —O——CO₂CH₃,

—O—

Beispiele für R² bis R⁴ sind mindestens ein Rest der Struktur

—(CH₂)_n—C(=O)—R¹ mit n = 1 bis 15, z.B. —CH₂—CO₂H,

—CH₂—CO₂CH₃, —CH₂—CH₂—CO₂—C₈H₁₇,

—(CH₂)₁₁—CO₂—CH₂—CH₂—O—C₄H₉,

—(CH₂)₄—CO₂—CH₂—CH₂—CH—CH₂—S—C₁₂H₂₅,
OH

daneben Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Propyl, Hexyl, Dodecyl, Octadecyl.

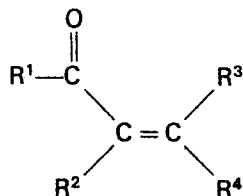
Bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R¹ ein O—Alkylrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 30 und insbesondere 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R³ und R⁴ Wasserstoff ist, R² den Rest

—CH₂—C(=O)—R¹

mit dem für R¹ vorstehend angegebenen Vorzugsbereich darstellt und X Chlor bedeutet.

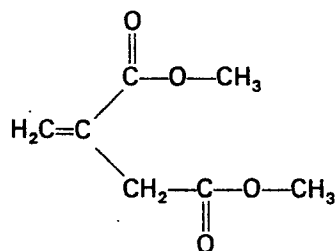
Zur Herstellung der neuen Organozinnhalogenide geht man in der Weise vor, daß man metallisches Zinn und Halogenwasserstoff mit einem Olefin der allgemeinen Formel

5

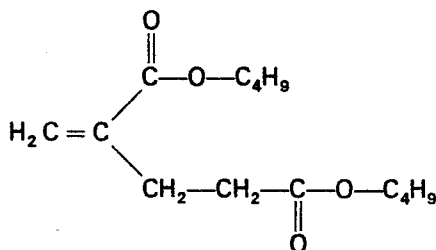


10 in der R¹ bis R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, zur Reaktion bringt. Einige typische Vertreter geeigneter Olefine seien im folgenden aufgezählt:

15

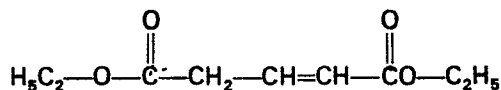


Itaconsäuredimethylester

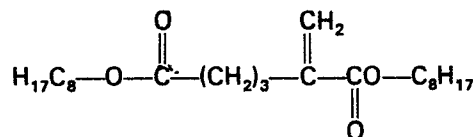


2-Methylenglutaräuredibutylester

25

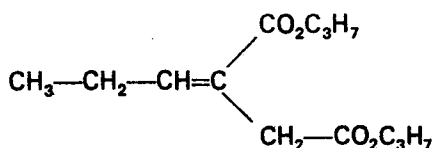


Glutaconsäure-di-äthylester

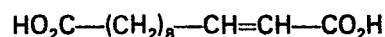


2-Methylenadipinsäure-di-n-octylester

30

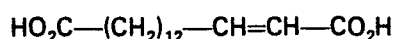


Propylidenbernsteinsäure-di-propylester

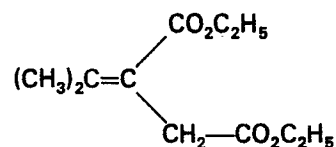


Traumatinsäure

40



Tetradecen-1-dicarbonsäure-(1,14)



Teraconsäure-di-äthylester

45

Bevorzugte Olefine sind die Ester der Itaconsäure.

50 Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder in z.B. 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 aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Toluol, Xylol, Chlorbenzol usw., in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzinen, chlorhaltigen Aliphaten wie Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, in Wasser (als konz. Salzsäure) oder auch in einem Olefin-Überschuß durchgeführt werden.

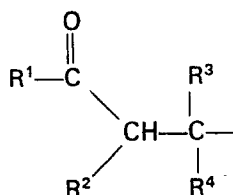
Der Halogenwasserstoff kann in Gasform oder als wäßrige Lösung, vor allem als konzentrierte wäßrige Lösung, in die Reaktion eingebracht werden. Bevorzugt ist Chlorwasserstoff.

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 60 brauchbar.

Die Umsetzung kann entweder so gestaltet werden, daß man das Olefin, Lösungsmittel und Zinn vorlegt und Halogenwasserstoff einbringt oder das Olefin/Lösungsmittelgemisch mit Halogenwasserstoff sättigt und erst dann Zinn zugibt.

Die Reaktion läßt sich bei Temperaturen zwischen 0 und 150°C durchführen, zweckmäßigerweise 65 arbeitet man zwischen etwa 0 und 100, vorzugsweise bei 20 bis 80°C.

Die bei der Umsetzung erhältlichen Organozinnhalogenide 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 Reaktionsverlaufs 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, 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 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 bekannten Methoden, z.B. durch fraktionierte Kristallisation, möglich, jedoch insbesondere dann nicht erforderlich, wenn die Verfahrensprodukte auf Zinnstabilisatoren weiterverarbeitet werden.

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.

Beispiele

Beispiele 1

Ein mit Röhreinrichtung, Innenthermometer und einem Gaseinleitrohr ausgestatteter 500-ml-Dreihalskolben wurde mit 79 g (0,5 Mol) Itaconsäuredimethylester, 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) trochener, gasförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet. 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 Zinnchlorid enthält.

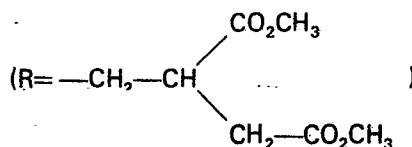
40

Ausbeute:	135,5 g	Organozinnchlorid-Gemisch
Analysen:	19,7 %	Gesamtchlor
	19,5 %	verseifbares Chlor
	21,8 %	Zinn
Jod zahl:	1 g/100 g	Substanz

50

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

55



60

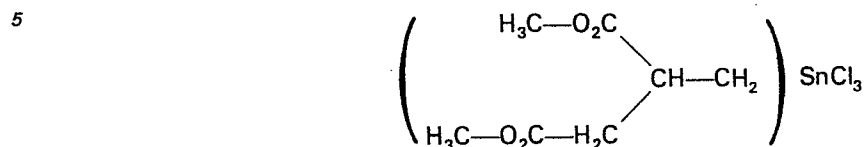
ca. 59 % $(R)_2SnCl_2$ und ca. 41 % $(R)SnCl_3$.

Aus den Chloranalysen ergibt sich weiterhin, daß praktisch kein Chlorwasserstoff an die Doppelbindung des Itaconsäuredimethylesters angelagert worden ist. Die gefundene Jodzahl beweist, daß praktisch kein Itaconsäureester mehr vorhanden ist.

65

0 000 747

Erhitzt man das Reaktionsprodukt in genügend Toluol, so entsteht eine klare Lösung, aus der beim Abkühlen die Verbindung der Struktur in Form von weißen Kristallen vom Smp. 144 bis 146°C ausfällt.



Beispiel 2

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 (1 Mol) Chlorwasserstoffgas gleichmäßig eingeleitet. Nach weiterem 4-stündigem Rühren bei 45°C war kein Zinn mehr vorhanden. Anschließend zog man den überschüssigen Chlorwasserstoff ab und destillierte bei einer Badtemperatur von 120°C und 10 Torr den Itaconsäuredimethylester-Überschuß ab. Es blieb ein helles, viskoses, Zinn-II-chlorid-freies Produkt zurück, das auch keinerlei Polymere enthält.

25	Ausbeute:	127,4 g	Organozinnchlorid-Gemisch
	Analysen:	17,8 %	Gesamtchlor
		17,7 %	verseifbares Chlor
30		23,0 %	Zinn
	Jodzahl:	1 g	Jod/100 g Substanz
35	aus dem Chlorwert berechnet: ca. 72 % (R) ₂ SnCl ₂ ca. 28 % (R)SnCl ₃		

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.

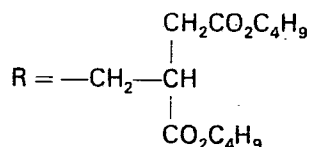
Beispiel 4

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.

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.

50	Ausbeute:	87,4 g	Organozinnchlorid-Gemisch
	Analysen:	13,7 %	Gesamtchlor
		13,7 %	verseifbares Chlor
55		16,8 %	Zinn
	Jodzahl:	1,2 g	Jod/100 g Substanz
60	aus dem Chlorwert berechnet: ca. 87 % (R) ₂ SnCl ₂ ca. 13 % (R)SnCl ₃		

65



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 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.

Ausbeute:	179,6 g	Organozinnchlorid-Gemisch
Analyse:	15,4%	Gesamtchlor
	15,2 %	verseifbares Chlor
	16,4 %	Zinn
Jodzahl:	1,3 g	Jod/100 g Substanz

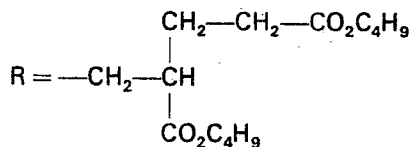
aus dem Chlorwert berechnet: ca. 70 % (R)₂SnCl₂
ca. 30 % (R)SnCl₃

Beispiel 6

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

Ausbeute:	179,6 g	Organozinnchlorid-Gemisch als gelbliche Flüssigkeit
Analysen:	12,5 %	Gesamtchlor
	12,4 %	verseifbares Chlor
	16,3 %	Zinn
Jodzahl:	1 g	Jod/100 g Substanz

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



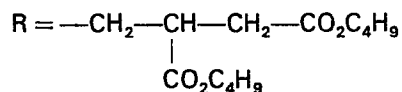
Beispiel 7

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, 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.

0 000 747

Ausbeute:	80,0 g	Organozinnchlorid-Gemisch
Analysen:	12,4 %	Gesamtchlor = verseifbares Chlor
	19,3 %	Zinn
Jodzahl:	1,2 g	Jod/100 g Substanz

aus dem Chlorwert berechnet: ca. 100 % $(R)_2SnCl_2$



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.

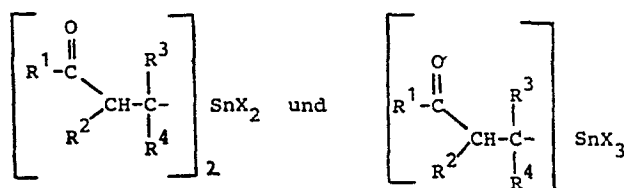
Bsp. Nr.	Verfahrensbedingungen					Reaktionsprodukte					
	Olefin	g	Mol	Lös. mit- tel	Reakt. temp. °C	g	% Cl	% Sn	JZ	Form	aus Chlorwert ber. % (R) ₂ SnCl ₂ / % (R)SnCl ₃
8	Itaconsäure	65,0	0,5	1)	20	111,6	24,2	26,2	< 1	fest	50/50
9	Itaconsäuredi- chlorid	83,5	0,5	2)	10	131,0	41,0	22,6	< 1	flüss.	100/0
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-Heptyl-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					

Patentansprüche

1. Gemisch von Organozinnhalogeniden, die durch die allgemeinen Formeln

5

10



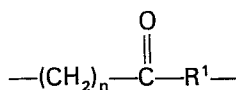
charakterisiert werden, in denen

R¹ OH, Halogen, Amino, ein Alkyl- oder Arylaminorest, 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 Hydroxyl-, Thioäther-, Äther- und/oder Carboxyl-Gruppe tragen,

15

R² bis R⁴ 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

20



25

X Gruppe, in der n eine Zahl von 1 bis 15 ist, darstellt, für Chlor, Brom oder Jod steht

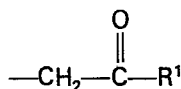
X

und die sich in den beiden Gemischkomponenten I und II entsprechenden Reste R¹ bis R⁴ und X stets gleich sind.

30

2. Gemisch von Organozinnhalogeniden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den beiden Komponenten der Rest R¹ eine O-Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, der Rest R² das Radikal

35



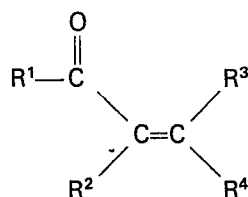
mit R¹ wie vorstehend angegeben und X ein Chloratom ist, und die Reste R³ und R⁴ Wasserstoff bedeuten.

40

3. Gemisch von Organozinnhalogeniden nach den Ansprüchen 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 1 und 2 charakterisierten Gemische von Organozinnhalogeniden, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Olefin der allgemeinen Formel

45



50

in der die Reste R¹ bis R⁴ die in Anspruch 1 und 2 angegebene Bedeutung haben, mit metallischem Zinn und wäßrigem oder gasförmigem Halogenwasserstoff, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, bei Temperaturen zwischen etwa 0 und 150°C miteinander umgesetzt.

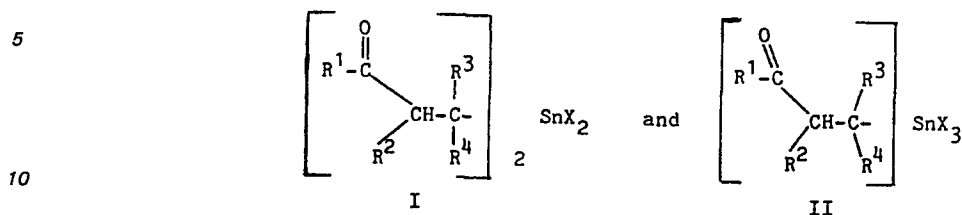
55

60

65

Claims

1. Mixture of organotin halides of the formulae



in which

R¹ is OH, halogen, NH₂, an alkyl- or arylamino radical, an O-alkyl or O-aryl radical, both the latter radicals being unsubstituted or substituted by aryl or alkyl and optionally carrying as additional substituents halogen or a hydroxy, thioether, ether and/or carboxyl group;

R² to R⁴, being identical or different, each represent 0 to 2 hydrogen atoms, or alkyl radicals having from 1 to 20 carbon atoms; at least one of these radicals, however, being a



group where *n* is an integer of from 1 to 15;

X is chlorine, bromine or iodine,

and the radicals R¹ to R⁴ and X corresponding to one another in the components I and II of the mixture are always identical.

2. Mixture of organotin halides as claimed in claim 1, wherein in both components R¹ is an O-alkyl group having from 1 to 40 carbon atoms, R² is



(R¹ being as defined in this claim), X is chlorine, and R³ and R⁴ each are hydrogen.

3. Mixture of organotin halides as claimed in claims 1 and 2, wherein the weight ratio of component I to component II is from 1:0.01 to 1:4.

4. A process for the manufacture of the mixture of organotin halides as claimed in claims 1 and 2, which comprises reacting an olefin of the formula



in which the radicals R¹ to R⁴ are as defined in claims 1 and 2, with metallic tin and aqueous or gaseous hydrogen halide, optionally in the presence of an inert solvent, at temperatures of from 0 to 150°C.