

AÑO 1959

Expediente núm.



249393

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCION por VEINTE años, en España

a favor de N. V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

, de nacionalidad
holandesa domiciliado en Emmasingel 29, Eindhoven,
~~xxxx~~ Holanda. ~~xxxx~~

por:

UN METODO DE PRODUCIR UNA COMPOSICION QUE CONTIENE UN
COMPUESTO DE TRIFENILESTANO'

Nº 15001

Agente Sr. ELZABURU

P - 18.100

PH 15059 Comb.

10 JUN 1959



249393

249393

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

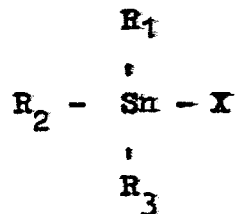
E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N. V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

"UN METODO DE PRODUCIR UNA COMPOSICION QUE CONTIENE UN
COMPUESTO DE TRIFENILESTAÑO"

Es sabido que compuestos orgánicos de estaño con la fórmula general:



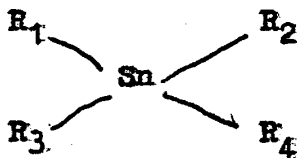
en que R_1 , R_2 y R_3 designan grupos orgánicos arbitrarios ligados al estaño por medio de carbono y X es un grupo orgánico o inorgánico no ligado al estaño por carbono, tienen actividad

249393



contra microorganismos, particularmente contra hongos. Se han hecho mención de resultados obtenidos con diferentes hidróxidos de trialquil-estaño y con hidróxidos de trifenil-estaño. En la fórmula precedentemente citada X puede representar, además, entre otros, un radical ácido orgánico (O-acilo), por ejemplo un grupo O-acetilo y, además, un radical ácido orgánico, por ejemplo un radical sulfato o nitrato o un grupo NHSO_2 -arilo.

Además se ha descrito que compuestos de la fórmula general:



en que R_1 a R_4 pueden designar grupos alquilo, arilo, aralquilo, halogenalquilo o alicíclicos idénticos o diferentes y pueden estar parcialmente reemplazados por halógeno y radicales ácidos alifáticos y aromáticos mono y di-carboxílicos y, además, por radicales de alcoholes mono y polihídricos de éteres, fenoles y tiofenoles o por derivados halogenados o nitrados de los mismos tienen actividad fungicida o bactericida.

Los compuestos de estaño descritos, sin embargo, en su mayor parte tienen una fitotoxicidad demasiado elevada, ya sea en general o con respecto a especies de plantas determinadas, para ser usados con fines prácticos sin otras precauciones.

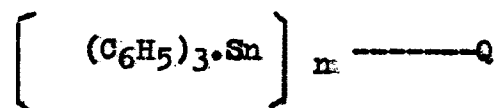
Se ha encontrado ahora que un grupo de compuestos de trifenil-estaño en que el cuarto grupo ligado al estaño es un radical de un ácido que contiene uno o más grupos $-\text{COOH}$ y puede contener además, uno o más grupos hidróxilos, estando ligado este radical al estaño por el oxígeno de uno o más grupos COOH o en que el cuarto grupo es un radical aril-sulfonami-

10
249393



da, combina una baja fitotoxicidad con una acción satisfactoria contra los micro-organismos, particularmente contra los hongos. Por lo tanto los integrantes de este grupo de compuestos de trifenil-estaño son particularmente adecuados para combatir micro-organismos, especialmente hongos que viven sobre las plantas.

La invención se refiere a un método de producción de una sustancia que contiene un compuesto trifenil-estaño para combatir micro-organismos, particularmente hongos y se caracteriza por el hecho de que un compuesto de la fórmula general:



en que n puede ser 1, 2 ó 3 y Q designa un radical que contiene 1 a 12 átomos de carbono de un compuesto que contiene 1 a 3 grupos -COOH y que puede contener además, uno o más grupos hidroxilo, sobreentendiéndose que este compuesto contiene en total 2 a 4 grupos CH , de los cuales por lo menos uno y como máximo tres forman parte de los grupos COOH , radical que está ligado al estaño por el oxígeno de uno o más de los grupos COOH , o $n = 1$ y Q representa el grupo $\text{NH.SC}_2\text{Y}$ en que Y designa un radical benzenico, 1 a 3 átomos de hidrógeno del cual pueden estar reemplazados por grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupos aminos, átomos de halógeno por ejemplo átomos de cloro, grupos nitro, grupos hidroxilo y grupos alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, es mezclado con o disuelto en, excipientes sólidos o líquidos, si fuera deseable con la adición de sustancias que actúan sobre la superficie, agentes dispersantes y/o adhesivos.

Los compuestos de acuerdo con la invención comprenden



249393¹⁰

5 derivados trifenil-estaño de ácido carbónico, ácidos alifáticos y aromáticos dicarboxílicos y ácidos hidroxil-mono, di y tri-carboxílicos tales como carbonato, oxalato, malonato, succinato, adipato, acelato, sebacato, maleinato, fumarato, ftalato, tartrato y citrato de trifenil estaño ácido o neutro, además glicolato, lactato de trifenil-estaño y en particular p-toluenosulfonamida de trifenil-estaño.

10 Particularmente el carbonato de trifenil-estaño y la p-toluenosulfonamida exhiben además de un efecto fungicida satisfactorio una fitotoxicidad particularmente baja. De los derivados de ácido dicarboxílico son importantes especialmente los derivados neutros.

15 El efecto fungicida satisfactorio y la baja fitotoxicidad de los compuestos de acuerdo con la invención son evidentes de las Tablas 1 y 2 respectivamente.

La Tabla 1 indica los resultados de experimentos para determinar el efecto fungicida sobre cuatro hongos, esto es: *Botrytis allii*, *Penicillium italicum*, *Aspergillus niger* y *Rizopus nigricans*.

20 Con estos experimentos, agar de malta que contenía una cantidad determinada del compuesto que debía ser probado, fué inyectada con esporas de hongos y después de dos días a 24° C se determinó visualmente el crecimiento del cultivo de hongos. Así se determinó la concentración mínima del compuesto probado que inhibía completamente el crecimiento. En la Tabla estas
25 concentraciones mínimas están expresadas en mgrs. por kg. de agar de malta.



T A B L A I

249393

Concentración de inhibición mínima sobre agar de malta (en mgrs por kg)

Compuesto	Botritis allii	Penicillium italicum	Aspergillus niger	Rizopus nigricans
Carbonato de trifenil estaño	20	10	1	20
Oxalato bis (trifenil estaño)	10	10	0,5	10
Succinato bis(trifenil estaño)	5	5	2	20
p-toluensulfonamida bis (trifenil estaño)	10	5	0,5	10

La Tabla 2 indica, en comparación con los resultados de otros pocos compuestos de trifenil-estaño que no están de acuerdo con la invención, los resultados obtenidos de experimentos para determinar la fitotoxicidad de los compuestos mencionados en la Tabla 1.

Con estos experimentos hojas jóvenes de avena, tomates, haba, haba enana, pepas y remolacha fueron espolvoreadas con una solución o una suspensión de la sustancia que debía ser probada en acetona, conteniendo los líquidos 0,1, 0,3 1 y 3% en peso de esta sustancia respectivamente. Diez días después del espolvoreo se determinó en que grado se habían destruído las hojas. Los resultados de las pruebas fueron establecidos de la siguiente manera:

- 0 = hojas no destruídas
- 1 = hojas muy ligeramente destruídas
- 2 = hojas ligeramente destruídas
- 3 = hojas moderadamente destruídas

249393



4 = hojas fuertemente destruidas

5 = completamente destruidas

TABLA 2

5

Compuesto	Conc. en %	Avena	Haba	Haba ensena	Papas	Remolacha	Tomates
	0,1	0	0	0	0	0	0
10 Carbonato de trifenil-estaño	0,3	0	0	0	0	0	0
	1	0	0	0	0	0	0
	3	0	1	2	0	0	2
		0,1		0	0	0	
15 Oxalato bis(tri fenil-estaño)	0,3		0	0	0		
	1		0	1	0		
	3		1	1	1		
20 Succinato bis(tri fenil-estaño)	0,1		0	0	0		
	0,3		0	0	0		
	1		0	0	0		
	3		0	0	1		
25 p-toluensulfona mida de trifenil estaño	0,1	0	0	0	0	0	0
	0,3	0	0	0	0	0	0
	1	0	0	0	0	0	0
	3	1	0	0	0	1	0



TABLA 2
(continuación)

249393

Compuesto	Conc. en %	Avena	Haba	Haba enana	Papas	Remolacha	Tomates
5 Formiato de tri- fenil-estaño	0,1	2	0	0	0	2	
	0,3	2	0	2	0	4	
	1	4	4	5	5	5	
	3	5	4	5	5	5	
10 Acetato de tri- nil-estaño	0,1	2	0	0	0	0	0
	0,3	2	1	0	0	2	2
	1	3	2	2	2	2	2
	3	3	4	5	2	2	5
15 Butirato de tri- fenil-estaño	0,1	3	0	0	0	0	0
	0,3	3	0	1	0	2	1
	1	4	2	4	2	4	3
	3	5	4	5	4	4	5

20

Los compuestos pueden ser preparados de varias maneras para obtener preparaciones para combatir micro-organismos. Formas posibles son, por ejemplo:

25

a) Aceites miscibles con 5 a 20% de constituyente activo, 5 a 10% de emulsificador no iónico o una mezcla del mismo con emulsificador aniónico activo y el resto solventes (principalmente cetonas tales como ciclohexanona),

30

b) Aerosoles con los solventes, por ejemplo acetona, metil-etilcetona, y ciclohexanona y como agente impulsor cloruro de



249393

metilo o freon,

5 c) Polvos humedecibles con 50 a 80% de sustancia activa y el resto agentes humectantes, tales como sulfatos de alcoholes grasos o alquilatilsulfonatos así como agentes dispersantes y/o un excipiente inerte, por ejemplo caolín, tiza, blanquizal, mezclado o no con ácido silícico coloidal.

d) Polvos con, por ejemplo, 5% de sustancia activa en una mezcla de tierra de infusorios y greda de dolomita.

10 e) Composiciones protectoras de semillas con, por ejemplo 50% de la sustancia activa, junto con caolín con la adición de adhesivos, por ejemplo aceite de huso.

15 Los compuestos de acuerdo con la invención no están descritos en la literatura. Un método adecuado de producción de estos compuestos es aquel en que hidróxido de trifenil-estaño, por ejemplo disuelto en etanol, es hecho reaccionar con el ácido carboxílico o la arilsulfonamida correspondiente. A fin de producir el carbonato de trifenil estaño, dióxido de carbono puede ser introducido en una solución de hidróxido de trifenil estaño, por ejemplo en cloroformo.

20 La producción de los compuestos de acuerdo con la invención forma parte del objeto de la presente solicitud.

La producción se explicará más detalladamente con referencia a los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1.- Carbonato de trifenil-estaño

25 En una solución clara de 10 grs. de hidróxido de trifenil-estaño en 100cm³ de cloroformo fué introducido, a aproximadamente 20° C, durante aproximadamente 20 minutos, dióxido de carbono. El precipitado obtenido fué separado por filtrado, lavado con cloroformo y luego secado.

30 Rendimiento: 9 grs. (82%).

249393¹⁰

5 Análisis $C_{37}H_{30}O_3Sn_2$ Calculado: Sn 31,24%
 $C_{19}H_{16}O_3Sn$ Calculado: Sn 28,88%
 Encontrado: Sn 19,51%

EJEMPLO 2.- Oxalato de bis-(trifenil-estaño)

10 A una solución clara de 9,3 grs. de hidróxido de trifeni-
 nil-estaño en 80 cm³ de etanol anhidro fueron añadidos, mientras
 se agitaba vigorosamente, a aproximadamente 50° C, 1,6 grs. de
 ácido oxálico. El ácido se disolvió rápidamente y se obtuvo un
 precipitado blanco. Este fué separado por filtrado, lavado con
 15 etanol y secado.

Rendimiento 6,65 grs. (66,5%) Punto de fusión 155-158° C

Análisis: $C_{38}H_{30}O_4Sn_2$ Calculado: Sn 30,13%
 Encontrado: Sn 30,24%

20 EJEMPLO 3.- Succinato de bis-(trifenil-estaño).

A una solución clara de 9 grs. de hidróxido de trifeni-
 estaño en 75 cm³ de etanol anhidro se agregó, mientras se agita-
 ba vigorosamente, una solución de 1,45 grs. de ácido succínico
 en 25 cm³ de etanol anhidro a gotas. Luego la mezcla obtenida
 25 fué calentada a reflujo durante media hora y luego enfriada. La
 sustancia separada fué extraída por filtrado, lavada con etanol
 y secada (7,0 grs.) Después de cristalización con etanol de 95%,
 el punto de fusión era 155-157,5° C.

Rendimiento 4,85 (48,5%)

30 Análisis: $C_{40}H_{34}O_4Sn_2$ Calculado: Sn 29,09%
 Encontrado: Sn 29,04%

EJEMPLO 4.- P-toluensulfonamida de trifeni-estaño

35 Una mezcla de 35,35 grs. de hidróxido de trifeni esta-
 ño y 16,5 grs. de p-toluensulfonamida fué calentada en un baño

249393



de aceite a aproximadamente 190° C durante aproximadamente 45 minutos. El producto sólido obtenido después de enfriar la mezcla de reacción fué cristalizado con 250 cm³ de benceno y luego con etanol.

Rendimiento, luego de cristalización: 13,5 grs. (27%)

Análisis: C₂₅H₂₃O₂NSSn Calculado: Sn 22,82%

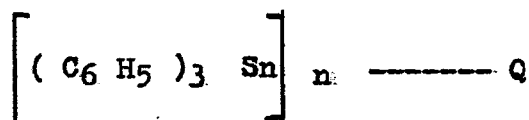
Encontrado: Sn 23,34%

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el día 17 de Mayo de 1.958, bajo el número 227.869 y 227.870, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

NOTA

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

12. - Método de producir una composición que contiene un compuesto de trifenil-estaño para combatir micro-organismos, particularmente hongos, caracterizado por el hecho de que un compuesto de la fórmula general:



en que n puede ser igual a 1, 2 ó 3 y Q designa un radical que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, de un compuesto que contiene 1 a 3 grupos COOH y que puede contener uno o más grupos hidroxilo, sobreentendiéndose que este compuesto contiene en total 2 a 4 grupos OH, de los cuales por lo menos uno y como máximo tres



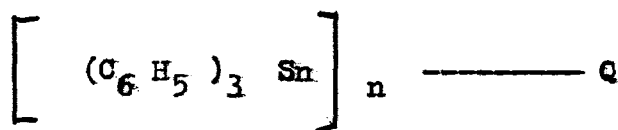
249393

grupos forman parte de grupos COOH, estando ligado este radical al estaño por medio del oxígeno de uno o más de los grupos COOH, o $n = 1$ y Q representa el grupo NH.SO₂Y en que Y designa un radical bencénico en que 1 a 3 átomos de hidrógeno pueden estar reemplazados por grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupos amino, átomos de halógeno por ejemplo átomos de cloro, grupos nitro, grupos hidroxilo y grupos alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, es mezclado con, o disuelto en, excipientes sólidos o líquidos, si fuera deseable con la adición de sustancias que actúan sobre la superficie, agentes de dispersión y/o adhesivos.

2^a. - Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que como constituyente activo es usado carbonato de trifenil-estaño.

3^a. - Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que como un constituyente activo se utiliza una sal de trifenil-estaño neutra de un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 10 átomos de carbono, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono.

4^a. - Método de producir nuevos compuestos de trifenil-estaño, caracterizado por el hecho de que compuestos de la fórmula:



en que n y Q tienen los significados precedentemente citados, son producidos por métodos conocidos para compuestos análogos.

5^a. - Método de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que la producción se realiza por reacción de hidróxido de trifenil-estaño preferentemente en una so-

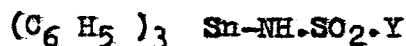
249393¹⁰



lución, por ejemplo en etanol, con un ácido carboxílico adecuado.

5 6a. - Método de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que es producido carbonato de trifenil-estaño haciendo reaccionar hidróxido de trifenil-estaño, preferentemente en una solución, por ejemplo en cloroformo con dióxido de carbono.

10 7a. - Método de producir nuevos compuestos orgánicos de estaño que contienen un grupo NHSO_2 -arilo, caracterizado por el hecho de que un compuesto de la fórmula general:



15 en que Y designa un radical bencénico en que 1 a 3 átomos de hidrógeno pueden estar reemplazados por grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupos amino, átomos de halógeno por ejemplo, átomos de cloro, grupos nitro, grupos hidroxilo y grupos alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, es producido por métodos conocidos para compuestos análogos.

20 8a. - Método de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que la producción se realiza haciendo reaccionar hidróxido de trifenil-estaño con una bencenosulfonamida, en que 1 a 3 átomos de hidrógeno del radical bencénico pueden estar reemplazados por grupos alquilo con 1 a 4 átomos
25 de carbono, grupos amino, átomos de halógeno, por ejemplo átomos de cloro, grupos nitro, grupos hidroxilo y grupos alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

30 9a. - Método de acuerdo con las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado por el hecho de que es producido p-toluensulfonamida de trifenil-estaño.



24039310

102. - Método para combatir micro-organismos, particularmente hongos, caracterizado por el hecho de que se utiliza una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

112. - Método de acuerdo con la reivindicación 10, para combatir hongos que viven sobre plantas.

122. - Método de acuerdo con la reivindicación 10, para proteger objetos del ataque o infección por microorganismos, particularmente hongos, caracterizado por el hecho de que estos objetos son tratados con una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

132. - Un método de producir una composición que contiene un compuesto de trifenil estaño.

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

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

Madrid, 10 JUN 1959

P. A.
Alberto de Elzaburo
Por Poderes