



300293

MEMORIA DESCRIPTIVA
que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por " UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS FUNGICIDAS, HERBICIDAS E INSECTICIDAS ".

a favor de

STAUFFER CHEMICAL COMPANY

domiciliado en 380 Madison Avenue, New York 17, N.

Y. EE.UU.

PRIORIDAD : de la solicitud de patente estadounidense nº 286.521 del 10 de junio de 1963.-

INVENTOR : Walter Stamm, de nacionalidad alemana.-

300293



El presente invento se refiere a compuestos de organotina. -
En particular, el invento se refiere a bis-nitrofenolatos de dialquil-
lo orto-sustituídos, y al sistema de preparación de los mismos.

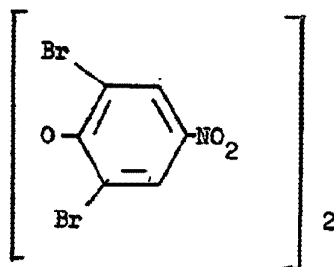
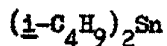
5 Los bis-fenolatos de dialquiltina constituyen una clase de -
derivados orgánicos del estaño, que se distinguen por una caracterís-
tica tendencia a sufrir un clivaje o cruceo hidrolítico. Incluso el
aire húmedo basta para efectuar hidrólisis de los elementos más reac-
tivos. En consecuencia, se ha manifestado difícil, y a veces imprac-
ticable, intentar conseguir una determinación de la utilidad de estos
10 compuestos. Por ejemplo, la inestabilidad de la humedad en los bis-
fenolatos de dialquiltina no permite llevar a cabo una medida concien-
zuda de su actividad biocida, toda vez que cualquier evaluación o -
prueba no sería normalmente conducida en condiciones anhidrosas. Aun
en el caso de que la actividad biocida pudiera demostrarse, la natura-
15 leza efímera de los bis-fenolatos de dialquiltina obstaculiza su uso
o incorporación en fórmulas comerciales biocidas que de ordinario con-
tienen el componente activo disperso en un medio acuoso. La explota-
ción de otras aplicaciones y usos de este tipo de derivado de organo-
tina ha sido entorpecida en diversos grados a causa de su propensión
20 hacia una inestabilidad en la humedad.

El objeto primordial de este invento es proporcionar una cla-
se de bis-fenolatos de dialquiltina que resulten estables en presen-
cia de la humedad o en medios acuosos. Otro objeto del invento es el
de suministrar un sistema para la producción de los compuestos mencio-
25 nados.

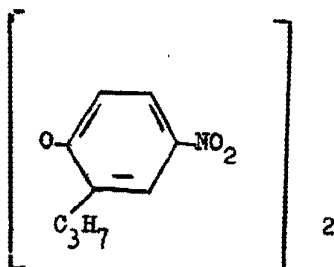
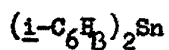
De acuerdo con el presente invento, se ha descubierto que pue-
de producirse una clase de bis-fenolatos de dialquiltina que posee un
grado notable de estabilidad en presencia de la humedad, a base de in-
troducir un sustitutivo en una de las posiciones orto del anillo feno-
30 xi, mientras que al menos una de las restantes posiciones orto o para



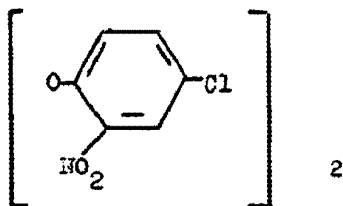
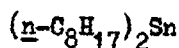
5



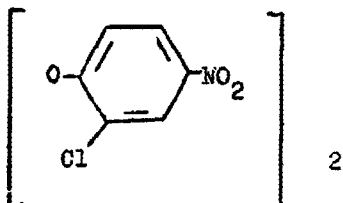
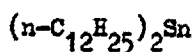
10



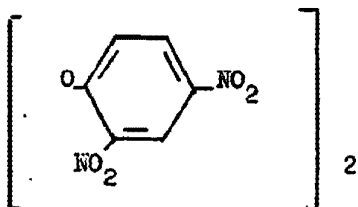
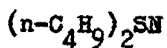
15



20



25



30

Al preparar los nuevos bis-fenolatos de dialquiltina objeto del presente invento, se ha comprobado que se obtienen excelentes resultados haciendo reaccionar aproximadamente un mol del requerido óxi



do de dialquiltina con dos moles aproximadamente del respectivo compo-
nente libre de nitrofenol. La reacción es llevada a cabo conveniente-
mente refluendo los componentes en presencia de un solvente orgánico
normalmente líquido, mientras se retira el agua de reacción mediante
5 destilación azeotrópica. Los solventes orgánicos que han demostrado -
ser especialmente apropiados son los hidrocarburos aromáticos normal-
mente líquidos, tales como benceno, tolueno, xileno, mesitileno, así
como el medio a hidrocarburos alifáticos saturados de alta ebullición,
tales como hexano, ciclohexano, heptano, y las diversas ligroínas.

10 Con el fin de que el invento sea comprendido de forma más com-
pleta, se facilitan los siguientes ejemplos solamente a modo de ilus-
tración:

Ejemplo 1

Dibutiltina bis-(2,4-dinitro-6-t-butilo-fenolato)

15 Un matraz de reacción de 1000 cc, equipado con un agitador,
un condensador y un depósito de paso regulado Dean-Stark, fue cargado
con 50 gr. de 2,4-dinitro-6-t-butilo-fenol (0,21 mol), 25 gr. de óxido
de dibutiltina (0,105 mol) y 400 cc. de benceno. Se hizo refluir la
mezcla agitándola. Después de una hora aproximadamente de reflujo se
20 habían disuelto todos los reactantes, y se habían recogido 1,8 cc. de
agua en el depósito de paso regulado Dean-Stark. El benceno entonces
fue completamente retirado mediante destilación.

25 El producto de la reacción fue obtenido en una producción -
cuantitativa (71,5 gr.). Era un aceite no destilable, amarillo y vis-
coso.

Ejemplo 2

Dibutiltina bis-(2-nitro-4-metilo-fenolato)

30 Se disolvieron en 120 cc. de benceno 12,5 gr. (0,05 mol) de -
óxido di-n-butiltina en polvo y 15,3 gr. de 4-metilo-2-nitro-fenol -
(0,1 mol). Después de dos horas de reflujo se habían recogido 0,7 cc.

26 MAY

1933



de H₂O en un depósito de paso regulado Dean-Stark, y todo el óxido de dibutiltina había reaccionado, según lo indicaba una clara solución.- El benceno se extrajo por destilación, y se obtuvo un material cristalino amarillo claro como residuo en proporción cuantitativa (27 gr.); p.f. 46°C. El análisis elemental confirmó la estructura propuesta.

Ejemplo 3

Di-i-butiltina bis-(2,6-dibromo-4-nitro-fenol)

Este compuesto se obtuvo en producción cuantitativa refluendo un mol de óxido de diisobutiltina con dos moles de 2,6-dibromo-4-nitrofenol durante dos horas, en tolueno.

El producto reaccional es un aceite amarillo, no destilable.

Los bis-nitrofenolatos de dialquiltina orto-sustituídos del invento poseen, según ha podido comprobarse, una variedad de nuevas y útiles propiedades y, además, no están plagados por la inestabilidad hidrolítica o de humedad característica de los bis-fenolatos de dialquiltina conocidos hasta ahora. Por ejemplo, se ha comprobado que los compuestos del invento resultan efectivos como herbicidas, fungicidas e insecticidas. A este respecto, se hace referencia al ejemplo n° 1, - el cual, cuando se empleó en una concentración de 20 libras-80-gal.- acre, proporcionó una erradicación completa de brotes vegetales nocivos, tales como hierba rastrera, hierba azul anual, hierba acuosa, -- ballueca o avena silvestre, hierba racimosa o anserina y Mostaza India. Una aplicación de post-emergencia del mismo compuesto a razón de 2 lbs-acre dió como resultado la muerte o erradicación completa del almorejo o "cola de zorra" y de la mostaza a cabo de veintiun días. Otros tipos de organismos pesticidas que se ha comprobado son susceptibles a los compuestos del invento comprenden la mosca casera común, Musca doméstica, y la cucaracha americana, periplaneta americana. Utilizando los compuestos del invento en concentraciones relativamente diluidas, se comprobó que son efectivos en suprimir el añublo o alheña y el mil



26M
293

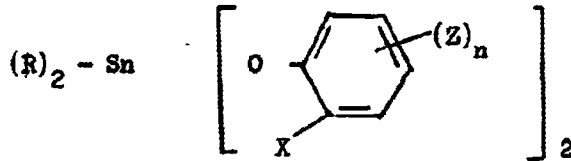
deu sin dañar las plantas huéspedes.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

5

1. Un procedimiento para la preparación de nuevos compues-
tos fungicidas, herbicidas e insecticidas de la fórmula general:



10

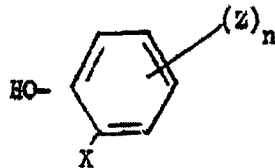
en la cual R representa un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, X es un alcoxi inferior, grupos nitro o alquilo con 1 a 9 átomos de - carbono, o un átomo de cloro o bromo, y Z es un grupo nitro, alcoxi - inferior o alquilo con 1 a 9 átomos de carbono o un átomo de cloro o bromo, n es 1 ó 2, y al menos una de las posiciones para y orto del - anillo fenoxi lleva siempre unido a la misma por lo menos un átomo de nitrógeno, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar un óxi do de estaño dialquilo de la fórmula

15



20

en la cual R tiene el significado expresado anteriormente, con un ni-
trofenol de la fórmula:



25

en la cual X y Z tienen los significados expuestos con anterioridad, con preferencia en la razón aproximada de 1 mol del óxido de dialquí-
tina a 2 moles del nitrofenol.

30

2. Un procedimiento, según reivindicación nº 1, caracteriza-
do por el hecho de que la reacción se efectúa haciendo refluir los -



componentes en presencia de un solvente orgánico normalmente líquido, mientras el agua de reacción se extrae mediante destilación azeotrópica.

5

3. Un procedimiento según la reivindicación nº 2, caracterizado por el hecho de que el solvente orgánico es un hidrocarburo aromático líquido, como por ejemplo benceno, tolueno, xileno o mesitileno, o es un hidrocarburo alifático saturado de alta ebullición, por ejemplo hexano, ciclohexano o heptano o es una ligroína.

10

4. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 3, caracterizado por el hecho de que el compuesto preparado es dibutilo bis-(2,4-dinitro-6-tert-butilo-fenolato), dibutilo bis-(2-nitro-4-metilo-fenolato) o di-iso-butiltina bis-(2,6-dibromo-4-nitro-fenolato).

15

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS FUNGICIDAS, HERBICIDAS E INSECTICIDAS ".

Todo tal y conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de ocho páginas mecanografiadas.

20

Madrid, 26 de Mayo de 1.964

ALFONSO UNGRIA

P. P.

25

30