



1967

3 3 0 8 0 2

PATENTE DE INVENCION

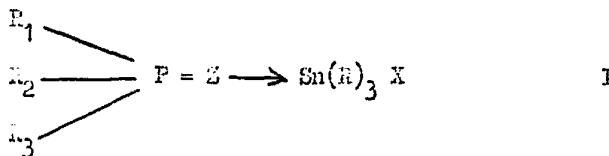
a favor de:

C.H. BOEHRINGER SOHN, de nacionalidad alemana, residente en Ingelheim am Rhein (República Federal Alemana), por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS COMPLEJOS DE ESTAÑO".

Memoria descriptiva

El invento se refiere a la preparación de nuevos compuestos complejos de estaño que consisten en derivados de los ácidos fosfórico, fosfónico o fosfínico y compuestos triorganoestánicos. Los nuevos compuestos poseen la fórmula general

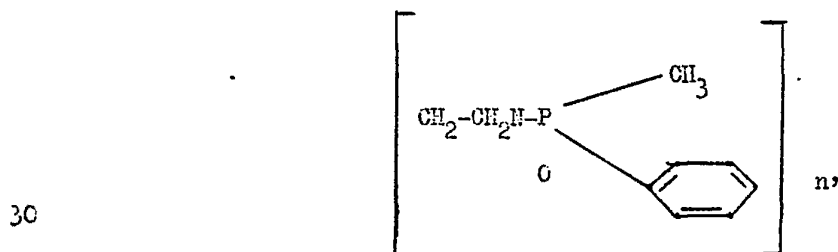
5



en la que R puede significar un grupo alcohilo, vinilo, arilo eventualmente sustituido por cloro o por el grupo metoxi, o un grupo bencilo, R₁ sig-



10 nifica un grupo amino, un grupo mono- o di-alcoholamino, un grupo mono- o
di-alquenilamino, un grupo mono- o di-cicloalcoholamino, un grupo mono- o
di-cicloalquenilamino, un grupo N-alcohol-N-arilamino, un grupo aralcoholamino,
que eventualmente puede estar sustituido por metilo o halógeno, un grupo
15 arilamino, en el que el resto arilo, eventualmente, consiste en un sistema
cíclico condensado, por ejemplo, naftalina, y que puede estar sustituido
por metilo o halógeno, un grupo hidrazino, un grupo mono-alcohol -alquenil-
o -aril-hidrazino, un grupo N,N'-di-alcohol-, -alquenil- o -aril-hidrazino,
un grupo mono-ciclo-alcohol, o -cicloalquenil-hidrazino, un grupo N', N'-
dicicloalcohol- o -cicloalquenil-hidrazino, un grupo N-aminotriazino, un
20 grupo alcoxi o alcohol-tio, con 1 a 4 átomos de C que eventualmente puede
estar sustituido por halógeno o hidroxilo, un grupo cicloalcoxi- arilalcoxi-,
ariloxi- o ariltio con núcleos arilo eventualmente sustituidos por halógeno
o metilo, un grupo tio unido a un sistema anular heterocíclico, como, por
ejemplo, benzotiazol, un compuesto heterocíclico, por ejemplo, los grupos
25 piperidino, pirrolidino, aziridino, tetrahidroisoquinolino, N-morfolino,
N-imidazolino, N-benzimidazolino, o un polímero, por ejemplo,



pudiendo significar R_1 junto con R_2 y el átomo de fósforo un sistema cíclico
eventualmente condensado, en el que el átomo de fósforo puede estar contiguo
a oxígeno, azufre o nitrógeno, que eventualmente consiste en un polímero, R_2
y R_3 , grupos alcohol o alquenilo con 1 a 4 átomos de C que eventualmente
35 pueden estar sustituidos por halógeno, grupos hidroxialcohol, arilo, aralco-
hilo, que eventualmente pueden estar sustituidos por halógeno, grupos al-
cohol o grupos metoxi, grupos arílicos condensados, halógeno, un grupo
amino, grupos mono- o di-alcoholamino, grupos mono- o di-alquenilamino, gru-
pos mono- o di-cicloalcoholamino, grupos mono- o di-cicloalquenilamino, un
40 grupo N-alcohol-N-arilamino, un grupo aralcoholamino, que eventualmente pue-
de estar sustituido por metilo o halógeno, un grupo arilamino, en el que

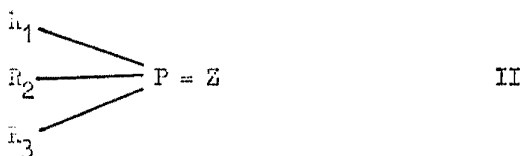


MAY. 1967

45 el resto arilo puede consistir eventualmente en un sistema cíclico conden-
sado, por ejemplo, naftalina y puede estar sustituido por metilo o halógeno,
un grupo hidrazino, un grupo mono-alcohol-, -alquenil- o -aril-hidrazino,
un grupo N',N'-di-alcohol-, -alquenil- o -aril-hidrazino, un grupo mono-ci-
cloalcohol- o -cicloalquenil-hidrazino, un grupo N', N'-di-cicloalcohol- o
-cicloalquenil-hidrazino, un grupo aminotriazino, un grupo alcoxi- o alco-
hílico con 1 a 4 átomos de O que eventualmente puede estar sustituido por
ejemplo por halógeno o hidroxilo, un grupo cicloalcoxi-, ariloxi-, arilalcoxi-
50 o ariltio con núcleos arilo eventualmente sustituidos por halógeno o metilo,
un grupo tio unido a un sistema anular heterocíclico, por ejemplo, benzotiazol,
un compuesto heterocíclico, por ejemplo, los grupos piperidino, pirrolidino,
aziridino, tetrahidroisoquinolino, N-morfolino, N-imidazolino, N-benzimida-
zolino, Z significa oxígeno o azufre, X representa el anión de un hidrácido
55 halogenado, preferiblemente de los ácidos clorhídrico o bromhídrico, o el
anión del ácido rodanhídrico.

De acuerdo con el invento, los nuevos complejos se preparan por reacción
de un derivado de los ácidos fosfórico, fosfónico o fosfínico de la fórmula
general

60



en la que R₁, R₂, R₃ y Z tienen las significaciones antes indicadas, con
una sal de estaño de la fórmula

65



en la que R y X tienen las significaciones antes indicadas.

La reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 0° y 150°, preferible-
mente a 20 a 80°, adecuadamente empleando cantidades equivalentes de las sus-
tancias de partida en un disolvente apropiado o, en el caso de componentes
70 líquidos, sin disolvente. Disolventes apropiados son, por ejemplo, metanol,
etanol, benceno, cloruro de metileno, acetona, éter, dimetilformamida.



75 Los nuevos compuestos complejos son derivados del estaño pentacoordinado. Los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento poseen una buena actividad antimicrobiana (por ejemplo, contra *Staphylococcus aureus* 30 511, *Cand. albicans*, *Aspergillus niger* y otros) y poseen además actividades insecticida, acaricida y herbicida. Son apropiados también para ahuyentar roedores y para matar gasterópodos acuáticos conocidos como peligrosos portadores de enfermedades en zonas tropicales.

80 Sobre la base de sus propiedades diferenciadoras biológicas y físicas (p. ej., puntos de fusión de 10° a 200°, diferencias de solubilidad, toxicidad) pueden prepararse según el invento las sustancias más adecuadas para los diversos campos de aplicación.

85 Los compuestos preparados de acuerdo con el invento pueden emplearse, por ejemplo, como biocidas agrícolas, aditivos a lacas para impedir la putrefacción y el crecimiento de mohos, para la impregnación de materias textiles y de cuero, sogas, sacos, etc., para la impregnación de madera contra la putrefacción y contra plagas, para incorporarlos en materias plásticas, para impedir la putrefacción, para su adición a adhesivos contra ataques bacterianos, para impedir el crecimiento de algas en barcos.

90 Pueden emplearse conjuntamente con fungicidas, bactericidas, herbicidas, etc. conocidos, con lo cual puede ampliarse todavía su espectro de acción. Pueden utilizarse en plaguicidas en cualquier concentración apropiada. Se prefieren concentraciones de 0,005 a 5%.

Los ejemplos siguientes sirven para explicar más el invento.

95. Ejemplo 1

3,85 g (0,01 moles) de cloruro de trifenilestano y 3 g (0,01 moles) de óxido [tris-piperidino]-fosfínico se disuelven cada uno en 10 ml de metanol, se reúnen las soluciones y se enfrían a 0°C. Se separan por cristalización 6,1 g = 89% de la teoría de tris-piperidino-fosfinóxido-trifenilcloro-estannato.

100

P. de f. 161 a 163°.

Ejemplo 2

105 3,85 g (0,01 moles) de cloruro de trifenilestano se calientan a 100° aproximadamente durante 5 minutos con agitación en baño de aceite junto con 2,25 g (0,01 moles) de óxido (bis-dimetilamino)-fenoxi-fosfínico. La masa fundida se disuelve en un poco de isopropanol hirviente. Al enfriar,



se separan por cristalización 4 g = 64,8% de la teoría de $\text{[óxido (bis-dimetilamino)-fenoxi-fosfinóxido-trifenil-cloro-estannato]}$.

P. de f. 78 a 80^a.

110

Otros compuestos que pueden prepararse de acuerdo con el invento se han indicado en la tabla siguiente.



MAY. 1967

115

Ejemplo	$\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \\ \diagdown \end{array} P$	Z	R	X	Rendi- miento [%]	P. de f. o res pect. P. de eb. [mm] / Torr.
3.)	$\left[(\text{CH}_3)_2\text{N} \right]_3 P$	0	C_6H_5	Cl	77	158-60
4.)	$\left[(\text{CH}_3)_2\text{N} \right]_2 P$ OCH ₃	0	C_6H_5	Cl	88	97-102
5.)	$(\triangle \text{N})_3 P$	0	C_6H_5	Cl	78	130-1
6.)	$(\text{hexagon N})_2 P$ OCH ₃	0	C_6H_5	Cl	73	132-5
7.)	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-N})_2 P$ CH ₃ OC ₆ H ₅	0	C_6H_5	Cl	49	91-2
8.)	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{-NH})_2 P$ OC ₆ H ₅	0	C_6H_5	Cl	77	85-6
9.)	$(\text{cyclohexane-NH})_3 P$	0	C_6H_5	Cl	68	178-9
10.)	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{NH})_2 P$ OC ₆ H ₅	0	C_6H_5	Cl	90	89-90
11.)	$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2\text{O} \\ \text{H}_9\text{C}_4\text{NH} \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagdown \\ \diagdown \end{array} P$	0	C_4H_9	SCN	69	123/0,03

120

125

130



MAY. 1967

135	Ejemplo	$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2 \text{---} P \\ \\ R_3 \end{array}$	Z	R	X	Rendi- miento [%]	P. de f. o res- pect. P. de eb. [°C] / Torr.
140	12.)	$\begin{array}{c} CH_3O \\ \\ (CH_3)_2N \text{---} P \\ \\ (C_2H_5)_2N \end{array}$	O	$\begin{array}{c} H_3C \\ \\ CH \\ \\ H_3C \end{array}$	SCN	58	106/0,2
145	13.)	$(\text{Octahedron})_3 P$	O	C ₆ H ₅ -CH ₂	Cl	75	119-20
150	14.)	$\begin{array}{c} (\text{Octahedron})_2 P \\ \\ O \\ \\ \text{Naphthalene} \end{array}$	O	C ₂ H ₅	SCN	78	98
155	15.)	$\begin{array}{c} (\text{Octahedron})_2 P \\ \\ O \\ \\ \text{Benzene ring} \\ \\ CH_3 \\ \\ Cl \end{array}$	O	C ₃ H ₇	Cl	97,5	60-2
160	16.)	$(\text{Octahedron}) P (\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-Cl})_2$	O	C ₆ H ₅	Cl	97	116
165	17.)	$(\text{Cyclopentane ring})_3 P$	O	CH ₃	Br	87	106-8
165	18.)	$(CH_3O)_2 P \text{---} \text{N} \text{---} (\text{Octahedron})$	O	C ₄ H ₉	Cl	88,5	73/0
165	19.)	$H_9C_4OP [N(CH_3)_2]_2$	O	C ₄ H ₉	Cl	85	80/0



Ejemplo	$\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} P$	Z	R	X	Rendimiento [%]	P. de f.º res- pect. P. de eb. [ºC] / corr.
170	20.)	O	C ₆ H ₅	Cl	55	105-6
175	21.)	O	C ₆ H ₅	SCN	83	70-6
180	22.)	O	C ₃ H ₇	SCN	79	125/0,03
	23.) C ₄ H ₉ -S-P [N(CH ₃) ₂] ₂	O	C ₄ H ₉	Cl	90	80/0,05
	24.)	S	C ₆ H ₅	Cl	60	95-7
185	25.) P [N(CH ₃) ₂] ₃	O	H ₃ CO-	Cl	69	146-8
	26.) P [N(CH ₃) ₂] ₃	O	Cl-	Cl	78	168-9
190	27.) P [N(CH ₃) ₂] ₃	O	CH ₂ =CH- Cl	Cl	79	81-2
	28.)	O	C ₆ H ₅	Cl	52	72-80
195	29.) H ₃ C-O-P(NHC ₆ H ₁₃) ₂	O	C ₃ H ₇	SCN	34	165/0,06



MAY. 1967

200

205

210

215

220

225

230

Ejemplo	$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2 - P \\ \\ R_3 \end{array}$	Z	R	X	Rendi- miento [%]	P. de f. o respect. P. de eb. [°C] / Torr.
30.)		S	C ₆ H ₅	Cl	82	50-5
31.)		O	C ₆ H ₅	Cl	87	100
32.)		O	C ₆ H ₅	SCN	62,5	107
33.)		O	C ₆ H ₅	Cl	57	135-8
34.)		O	C ₆ H ₅	Cl	50	80-7
35.)		O	C ₆ H ₅	Cl	52	72-80
36.)		O	C ₆ H ₅	SCN	82	248-50
37.)		O	C ₆ H ₅	Cl	71,5	183

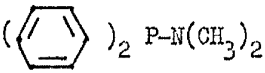
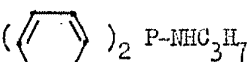
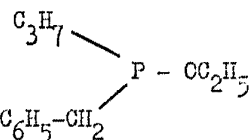
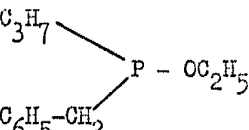
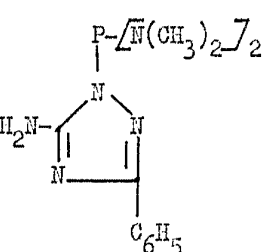


1967

Ejemplo	Ejemplo	$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \begin{matrix} / \\ / \\ / \end{matrix} P$	Z	R	X	Rendi- miento [%]	P. de f. o. respect. P. de eb. [°C] / Torr.
240	38.)		0	C ₆ H ₅	Cl	60	156-8
245	39.)		0	C ₆ H ₅	Cl	72	68
	40.)		0	C ₄ H ₉	SCN	61	150-4/0,08
250	41.)		0	C ₆ H ₅	Cl	44	89-99
255	42.)		0	C ₆ H ₅	SCN	90	71-6
	43.)		0	C ₆ H ₅	Cl	44	108-11



MAY. 1967

260	Ejemplo	$\begin{array}{c} R_1 \diagdown \\ R_2 - P \\ R_3 \diagup \end{array}$	Z	R	X	Rendi- miento [%]	P. de f. o respect. P. de eb. [°C] / Torr.
265	44.)	 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	O	C_6H_5	Cl	77	156-7
	45.)	 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{P}-\text{NHC}_2\text{H}_5$	O	C_6H_5	Cl	72	123-6
270	46.)	 $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \\ \text{P} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2 \end{array}$	O	C_6H_5	SCH	84	141-3
	47.)	 $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \\ \text{P} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2 \end{array}$	O	C_6H_5	Cl	72	105-7
275	48.)	 $\begin{array}{c} \text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H}_2\text{N} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	O	C_6H_5	Cl	70	99-102



Ejemplos de formulación

280

a) polvo para suspensiones al 20%

20 % de (5-amino-1-bis-dimetilamido-fosforil-3-fenil-1,2,4-triazolo)-cloro-trifenil-estaño

71,5 % de vehículo (por ejemplo, caolín o creta silícea)

5 % de estabilizador de la suspensión (por ejemplo, lignin-sulfonato cálcico)

285

2 % de agentes humectantes y dispersantes (por ejemplo, derivados del ácido naftalinsulfónico)

1,5 % de agentes adhesivos y estabilizadores (por ejemplo, metilcelulosa)

b) polvo para suspensiones al 50%

50 % de tris-aziridinil-fosfato-cloro-trifenil-estaño

290

33 % de vehículo

9 % de estabilizador de la suspensión

5 % de agentes humectantes y dispersantes

3 % de agentes adhesivos y estabilizadores.

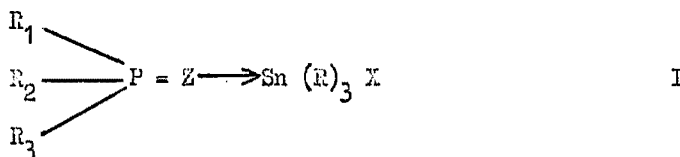
295

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 3 de Septiembre de 1.965 bajo el número B 83 585 IVb/12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

300

1). Un procedimiento para la preparación de nuevos compuestos complejos de estaño de la fórmula general



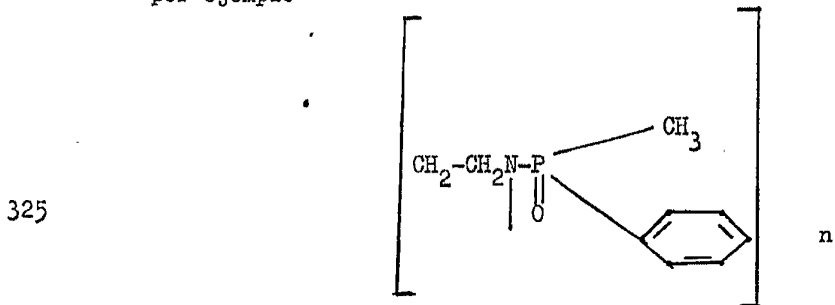
305

en la que R puede significar un grupo alcohol, vinilo, arilo eventualmente sustituido por cloro o por el grupo metoxi, o un grupo bencilo, R₁ significa un grupo amino, un grupo mono- o di-alcoholamino, mono- o di-alquenilamino, mono- o di-cicloalcoholamino, mono- o di-cicloalquenilamino, un grupo N-alcohol-N-arilamino, un grupo aralcoholamino que, eventualmente, puede estar sus-



MAY. 1967

310 tituido por metilo o halógeno, un grupo arilamino en el que el resto arilo
 consiste eventualmente en un sistema cíclico condensado, por ejemplo nafta-
 lina y que puede estar sustituido por metilo o halógeno, un grupo hidrazino,
 un grupo mono-alcohol-, mono-alquenil-, o monoaril-, -hidrazino, un grupo N',N'-
 dialcohol-, alquenil-, o aril-hidrazino; un grupo mono-cicloalcohol- o mono-
 cicloalquenil-hidrazino, un grupo N',N'-dicicloalcohol-, N',N'-dicicloalquenil-
 315 hidrazino, un grupo N-aminotriazino, un grupo alcoxi- o alcohol-tio con 1 a 4
 átomos de C que, eventualmente, puede estar sustituido, por ejemplo por halógeno
 o hidroxilo, un grupo cicloalcoxi-, arilalcoxi-, aril-oxi- o ariltio con nú-
 cleos arilo eventualmente sustituidos por halógeno o metilo, un grupo tio unido
 a un sistema anular heterocíclico, por ejemplo benzotiazol, un compuesto he-
 320 terocíclico, por ejemplo, el grupo piperidino, pirrolidino, aziridino, tetra-
 hidroisquinolino, N-morfolino, N-imidazolino, N-bencimidazolino o un polímero,
 por ejemplo

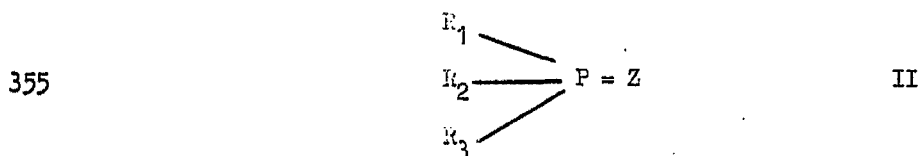


330 pudiendo R₁ junto con R₂ y el átomo de fósforo significar un sistema cíclico
 eventualmente condensado en el que, junto al átomo de fósforo, puede haber
 oxígeno, azufre o nitrógeno, que eventualmente consiste en un polímero, R₂ y
 R₃ pueden significar grupos alcohol o alqueno con 1 a 4 átomos de C., que
 eventualmente estén sustituidos por halógeno, grupos hidroxialcohol, arilo
 o aralcohol, que eventualmente pueden estar sustituidos por halógeno o grupos
 alcohol, metoxi, grupos arilo condensados, halógeno, un grupo amino, un grupo
 335 mono- o di-alcoholamino, mono- o di-alquenilamino, mono- o di-cicloalcoholamino,
 mono- o di-cicloalquenilamino, un grupo N-alcohol-N-arilamino, un grupo aralco-
 hilamino, que eventualmente puede estar sustituido por metilo o halógeno, un
 grupo arilamino, en el que el resto arilo consista eventualmente en un sistema
 cíclico condensado, por ejemplo, naftalina y que puede estar sustituido por
 metilo o halógeno, un grupo hidrazino, un grupo mono-alcohol-, mono-alquenil-



May. 1967

340 o mono-aril-hidrazino, un grupo N',N'-di-alcohol-, N',N'-di-alquenil-,
 o N',N'-di-aril-hidrazino, un grupo mono- cicloalcohol-, o mono-ciclo-
 alquenil-hidrazino, un grupo N',N'-di-cicloalcohol- o N',N'-di-cicloal-
 quenil-hidrazino, un grupo N-aminotriazino, un grupo alcoxi- o alcohol-
 345 tio con 1 a 4 átomos de C que eventualmente puede estar sustituido por
 ejemplo por halógeno o hidroxilo, un grupo cicloalcoxi-, ariloxi-, arilalco-
 xi- o ariltio con núcleos arílicos eventualmente sustituidos por halógeno o
 metilo, un grupo tio unido a un sistema anular heterocíclico, por ejemplo,
 benzotiazol, un compuesto heterocíclico, por ejemplo, el grupo piperidino,
 pirrolidino, aziridino, tetrahidroisoquinolino, N-morfolino, N-imidazolino,
 350 N-bencimidazolino, Z es oxígeno o azufre, X es el anión de un hidrácido
 halogenado, preferiblemente los ácidos clorhídrico o bromhídrico, o el
 anión del ácido rodanhídrico, caracterizado porque un derivado del ácido
 fosfórico, fosfónico o fosfínico de la fórmula general



en la que R₁, R₂, R₃ y Z tienen las significaciones antes indicadas, se
 hace reaccionar con una sal de estaño de la fórmula general



360 en la que R y X tienen las significaciones antes indicadas.
 2). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque la
 reacción se lleva a cabo en un disolvente apropiado a temperaturas entre
 0 y 150°.
 3). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque la
 365 reacción se lleva a cabo en estado de fusión.
 4). "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS COMPLETOS DE
 ESTAÑO".



MAY: 1967

Esta Memoria consta de 15 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 31 de Agosto 1.966

R. P.
Pablo Agudo Ortega