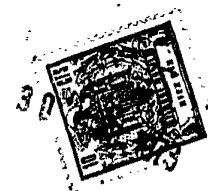


388139

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>07</u> <u>B01</u>
SUBCLASE <u>F</u> <u>N</u>



PATENTE DE INVENCION

P&G Case 1583

Memoria Descriptiva

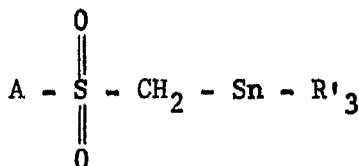
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS DE ORGANOESTAÑO
PESTICIDAS.

Solicitante: THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, entidad norteamericana,
residente en 301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio
45202, EE.UU. de A.

ABSTRACTO DE LA INVENCION

Se describe un procedimiento para la preparación de compuestos de organoestaño. Estos compuestos de organoestaño corresponden a la fórmula general:



5. en la que A es alquilo con 1 a 14 átomos de carbono, arilo, arilo sustituido, o R₂N-, en la que cada radical R es un alquilo con 1 a 14 átomos de carbono; y cada uno de los radicales R' es un grupo alquilo con 1 a 14 átomos de carbono o un grupo arilo. Los compuestos de órganoestaño de la invención puesto que poseen propiedades insecticidas, acaricidas, bacteriostáticas y fungicidas, se utilizan en la formulación de composiciones pesticidas que son útiles para combatir insectos y otras plagas.

10.

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

15. Esta invención se relaciona con compuestos de órganoestaño. La invención se relaciona también con composiciones pesticidas que contienen dichos compuestos de órganoestaño, así como con la aplicación de dichas composiciones para combatir plagas.

20.

Es evidente la conveniencia de controlar o erradicar las plagas y los organismos comunes que causan enfermedades. De este modo, son de particular importancia los compuestos que poseen propiedades insecticidas, acaricidas, bacteriostáticas y fungicidas y que en especial se adaptan para el control o erradicación antes citados.

25.

Constituye un objeto de la presente invención, el proporcionar un método para preparar nuevos compuestos de órganoestaño.

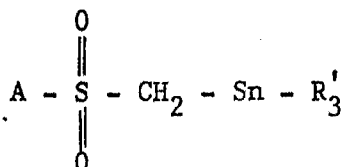
Un objeto adicional de la invención consiste en proporcionar nuevos compuestos útiles como insectici-



5. das, acaricidas, bacteriostáticos, y fungicidas. Otro objeto reside en la obtención de composiciones pesticidas que contienen a los nuevos compuestos de organoestaño. En adición, describe un método eficaz para combatir insectos y otras plagas y organismos bacteriales y fungales, mediante las nuevas composiciones. A partir de la presente Memoria, descrita de aquí en adelante mas detalladamente, serán evidentes otros objetos de la invención.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

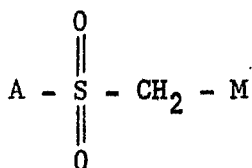
10. Los nuevos compuestos de organoestaño de la presente invención tienen la fórmula:



15. en la que A es un miembro elegido del grupo consistente en alquilo con 1 a 14 átomos de carbono (por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, n-octilo, n-dodecilo, n-tetradecilo); arilo (por ejemplo, fenilo, naftilo); arilo sustituido (por ejemplo, p-metoxifenilo, p-N,N-dimetilaminofenilo, p-clorofenilo, o-metoxifenilo); y R₂N- en donde cada radical R es un grupo alquilo con 1 a 14 átomos de carbono; y cada radical R' es un grupo alquilo con 1 a 14 átomos de carbono, o un grupo arilo.

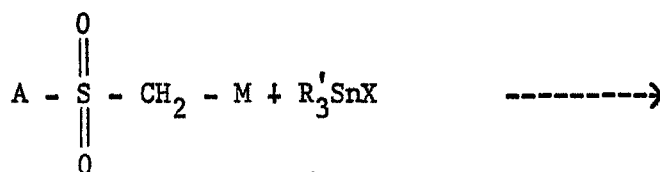
20. El procedimiento de la invención se caracteriza por la reacción de un compuesto organometalico de fórmula general:

25.

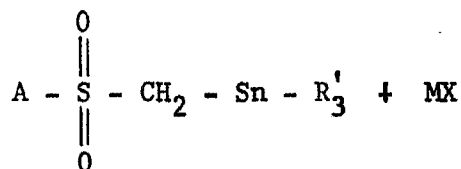


en la que M es un metal alcalino (por ejemplo, litio), o MgX, con un haluro de trihidrocarbilestaño de fórmula R₃'SnX, En estas fórmulas A y R' se definen como anteriormente y X es un haluro (por ejemplo, cloruro, bromuro). La reacción del compuesto organometálico con el haluro de trihidrocarbilestaño procede con facilidad según el siguiente esquema:

5.



10.



15.

Como reactantes organometálicos adecuados, para el proceso de la invención, se pueden mencionar: los (alquilsulfonil)metillitios; (arilsulfonil)metillitios; (arilsulfonil sustituido)metillitios; (N,N-dialquilaminosulfonil)metillitios y los correspondientes haluros de magnesio. Como ejemplos específicos, se pueden mencionar: (butilsulfonil)metillitio; (N,N-dimetilaminosulfonil)metillitio; (fenilsulfonil)metillitio; (p-metoxifenilsulfonil)metillitio; (p-N,N-dimetilaminofenilsulfonil)metillitio; (o-metoxifenilsulfonil)metil-bromuro de magnesio; (p-clorofenilsulfonil)metil-bromuro de mag-

20.



nesio.

5. El procedimiento de la presente invención se realiza a una temperatura de -60 a 30° C aproximadamente, siendo una temperatura preferida la de -10 a 10° C. De especial importancia son las proporciones de los reactantes correspondientes a las cantidades estequiométricas aproximadamente. Ejemplos de haluros de trialquilestaño y haluros de triarilestaño apropiados para la reacción con los reactantes organometálicos, descritos anteriormente, son:

10. cloruro de trimetilestaño, cloruro de trietilestaño, cloruro de tri-n-propilestaño, cloruro de tri-iso-propilestaño, cloruro de tri-n-butilestaño, cloruro de tri-iso-butilestaño, cloruro de tri-amilestaño, cloruro de tri-iso-amilestaño, cloruro de tri-n-hexilestaño, cloruro de tri-n-octilestaño, cloruro de tri-n-decilestaño,

15. cloruro de tri-n-dodecilestaño, bromuro de trimetilestaño, cloruro de tri-n-tetradecilestaño, bromuro de tri-n-butilestaño, cloruro de trifenilestaño, bromuro de trifenilestaño y similares.

20. El cloruro de tri-n-butilestaño constituye un haluro de trialquilestaño preferido en la presente invención, sufriendo con facilidad la reacción deseada. Su fácil disponibilidad y reacción con (fenilsulfonilmetil)litio, por ejemplo para proporcionar (fenilsulfonilmetil)tributilestaño, que posee unas propiedades insecticidas y acaricidas únicas, hacen del cloruro de tributilestaño el reactante elegido de haluro de trialquilestaño.

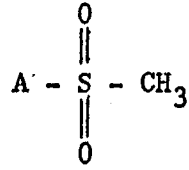
25.

30. El procedimiento de la presente invención puede realizarse en presencia de disolventes o diluyentes no reactivos. Estos disolventes o diluyentes no deberán



5. contener ninguno de los grupos reactivos contenidos en los compuestos reactivos anteriormente mencionados, bien como parte de la estructura del disolvente ni como parte de las impurezas presentes en los disolventes, si es que se desea la obtención de rendimientos máximos. El empleo de disolventes que puedan reaccionar con los reactantes de organolitio, es también generalmente indeseable. Los disolventes o diluyentes no reactivos adecuados, se han encontrado entre las clases de compuestos de hidrocarburos alifáticos, éteres alifáticos, éteres cíclicos y trialquilaminas. Ejemplos de disolventes hidrocarbonados no reactivos adecuados son: hexano, éter de petróleo y disolvente "Stoddard". Entre los compuestos de éteres que son adecuados como disolventes, se encuentran el dietiléter, dibutiléter, tetrahydrofurano, 1,2-dimetoxietano y dimetiléter de dietilenglicol. Los compuestos amínicos que pueden utilizarse como disolventes para la reacción, son: trietilamina y N,N,N',N'-tetrametiletildiamina. Pueden utilizarse, con unos resultados prácticamente equivalentes, otros disolventes o diluyentes no reactivos similares. En la presente invención, el disolvente preferido es el tetrahydrofurano el cual permite la formación de los productos deseados con un rendimiento y grado de pureza elevados. Es adecuado el empleo de mezclas de dos o más compuestos no reactivos como medio de reacción.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Los reactantes organometálicos, por ejemplo, haluros de organolitio y haluros de organomagnesio, descritos anteriormente, pueden prepararse fácilmente. En general estos reactantes pueden prepararse por reacción de una metilsulfona de fórmula:



5. en la que A se define como anteriormente, con un agente de metalación, tal como los hidruros de metales alcalinos (por ejemplo, hidruro de sodio, potasio y litio); alquilos de metales alcalinos, en los cuales el grupo alquilo contiene de 1 a 6 átomos de carbono aproximadamente, arilos de metales alcalinos; y haluros de alquilmagnesio (por ejemplo, cloruro de metilmagnesio). Los agentes de metalación preferidos son: cloruro de n-butil-litio y metilmagnesio,
10. desde el punto de vista de su facilidad de reacción y fácil disponibilidad. Los cloruros de alquilmagnesio son los preferidos para la metalación de arilmethylsulfonas sustituidas, por ejemplo, p-clorofenilmethylsulfona, siendo los preferidos ya que tienden a reducir al mínimo las reacciones secundarias.
- 15.

Los reactantes de haluros de organolitio y organomagnesio del proceso de la invención, se preparan por reacción con un agente de metalación apropiado a una temperatura de -60 a 20° C aproximadamente, en función de la sulfona, agente de metalación, disolvente y similares, empleados en particular. Las reacciones de las methylsulfonas con n-butillitio se producen rápidamente a temperatura ambiente, mientras que las reacciones correspondientes con haluros de metilmagnesio se producen a velocidades moderadas hasta lentas. Se prefieren los disolventes de éter y éter-hexano mezclados, respectivamente, cuando se emplean los agentes de metalación de haluro de

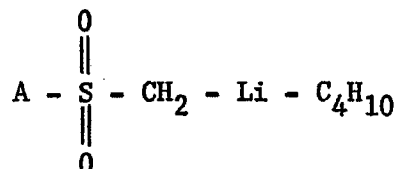
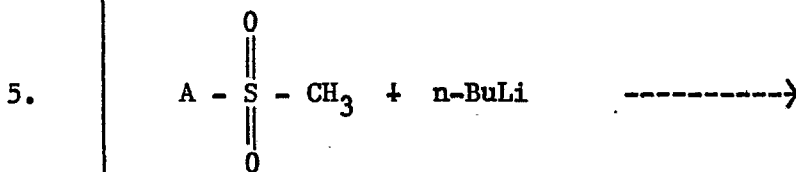
20.

25.



alquilmagnesio y de organolitio.

La metalación de las sulfonas con n-butillitio, por ejemplo, tiene lugar de acuerdo con el siguiente esquema:

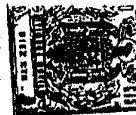


10. Las preparaciones del haluro de organomagnesio y del organolitio, empleados como reactantes en el proceso de la invención, son descritas más detalladamente por Lamar Field, John R. Holsten y R. Donald Clark, J. Org. Chem., 81, 2572 - 2578, (1959); y por E.J. Corey y Michael Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc., 87 : 6, 1345 - 1353, 20 de marzo de 1965.

15. Los productos y el procedimiento de la presente invención se describen más detalladamente en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

20. Un matraz de tres cuellos de 250 ml, equipado con agitador, embudo de goteo y termómetro, se barre por completo con argon y se mantiene en un estado libre de aire mediante una trampa llena de mercurio. El matraz se carga con 27 ml de cloruro de tri-n-butilestaño, disueltos en 50 ml de tetrahidrofurano, (THF). A la solución



- de cloruro de tributilestaño se añade, gota a gota, con agitación, 100 ml de una solución aproximadamente 1M de (butilsulfonil)metillitio en una mezcla de hexano-THF. La temperatura se mantiene en -10 a 10° C, durante la adición, la cual duró 15 minutos. La mezcla de reacción se agita entonces, mediante una agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla de reacción se hidroliza vertiendo la misma en cloruro amónico acuoso 1M. La extracción del hidrolizado con disolvente de éter y la purificación mediante destilación produce el producto deseado (butilsulfonilmetil)tributilestaño. El producto, un líquido incoloro, tiene un punto de ebullición de 161 - 165° C / 0,1 mm de Hg. El análisis da 48,4 % de carbono y 9,2 % de hidrógeno, en comparación con los valores calculados, de 48,0 % y 9,0 %. La estructura determinada es confirmada por análisis de espectros infrarrojos y de resonancia magnética nuclear protónica.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se obtienen resultados similares cuando se utilizan los siguientes haluros de organoestaño en una cantidad equimolar, en lugar del cloruro de tributilestaño, obteniéndose los correspondientes compuestos de (butilsulfonilmetil)trihidrocarbilestaño, respectivamente: cloruro de trimetilestaño, cloruro de tri-n-octilestaño, bromuro de tri-n-tetradecilestaño, bromuro de trifenil-estaño.
- 20.

25. EJEMPLO 2

- Empleando el aparato y procedimiento del ejemplo 1, se añaden lentamente, en un periodo de 30 minutos, 100 ml de una solución aproximadamente 1M de (N,N-dimetilaminosulfonil)metillitio, en un disolvente de hexano-THF, a 0,1 moles de cloruro de tri-n-butilestaño disuelto en
- 30.



5. THF. La temperatura durante la adición es de -60° C, proporcionada por un baño de hielo seco-acetona, elevándose durante la adición a 0° C. Después de completarse la adición, la mezcla de reacción se agita durante 2 horas a temperatura ambiente (20° C) y se hidroliza vertiéndola en una solución acuosa 1M de cloruro amónico. La extracción con disolvente de éter del hidrolizado y la purificación por destilación en vacío, produce el compuesto deseado (N,N-dimetilaminosulfonilmetil)tributilestaño. El
10. producto, un líquido amarillo pálido, tiene un punto de ebullición de $158 - 160^{\circ}$ C/0,1 mm de Hg. El análisis da 43,8 % de carbono y 8,5 % de hidrógeno, en comparación con los valores calculados, respectivamente de 43,7 % y 8,5 %. La estructura determinada se confirma por análisis
15. de espectro infrarrojo y de resonancia magnética nuclear protónica.

EJEMPLO 3

20. Empleando el aparato y procedimiento del ejemplo 1, se añaden, gota a gota, con agitación, 100 ml de una solución aproximadamente 1M de (fenilsulfonil)metil-litio, en el disolvente de hexano-THF, a 0,1 moles de cloruro de tributilestaño disuelto en THF. La temperatura se mantiene por medio de un baño de hielo en la gama de 0 a 10° C. Después de completarse la adición, lo cual tuvo
25. lugar en media hora, la mezcla de reacción se agita durante 3 horas a temperatura ambiente y se hidroliza vertiéndola en una solución acuosa 1M de cloruro amónico. La extracción del hidrolizado con disolvente de éter y la purificación por destilación en vacío, produce un líquido
30. amarillo pálido, inodoro, que tiene un punto de ebullición



5. de 180° C/0,05 mm de Hg. El producto, (fenilsulfonilmetil)tributilestaño, es analizado dando 51,4 % de carbono y 7,9 % de hidrógeno, en comparación con los valores calculados, respectivamente, de 51,3 % y 7,7 %. La estructura determinada es confirmada por los análisis espectrales de infrarrojos y resonancia magnética nuclear protónica.

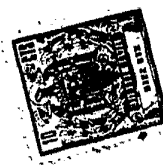
10. Si en lugar del tributilestaño se utiliza trifenilestaño en el ejemplo anterior, en una cantidad equimolar, se obtiene el correspondiente compuesto de (fenilsulfonilmetil)triarilestaño, (fenilsulfonilmetil)estaño.

EJEMPLO 4

15. Empleando el aparato y el procedimiento del ejemplo 1, se añaden, gota a gota, con agitación 100 ml de una solución aproximadamente 1M de (p-metoxifenilsulfonil)metilitio, en hexano-THF, a 0,1 moles de cloruro de tributilestaño disuelto en THF. La temperatura se mantiene por medio de un baño de hielo en la gama de 0 a 10° C. Después de completarse la adición, lo cual tuvo lugar en un cuarto de hora, la mezcla de reacción se agita durante 2 horas a temperatura ambiente y se hidroliza vertiéndola en una solución acuosa 1M de cloruro amónico. La extracción del hidrolizado con disolvente de éter y la purificación por destilación en vacío, produce un líquido amarillo pálido, inodoro, que tiene un punto de ebullición de 185° C/0,05 mm de Hg. El producto consiste en (p-metoxifenilsulfonilmetil)tributilestaño. La estructura determinada es confirmada por el análisis de espectro infrarrojo y de resonancia magnética nuclear protónica.

EJEMPLO 5

30. Empleando el aparato y procedimiento del ejem-



5. plo 1, se añaden gota a gota, con agitación, 100 ml de una solución aproximadamente 1M de (p-N,N-dimetilamino-fenilsulfonil)metilítio, en hexano-THF, a 0,1 moles de cloruro de tributilestaño disuelto en THF. La temperatura se mantiene por medio de un baño de hielo en la gama de -10 a 20° C. Después de completarse la adición, lo cual tuvo lugar en un cuarto de hora, la mezcla de reacción se agita durante 2 horas a temperatura ambiente y se hidroliza vertiéndola en una solución acuosa 1M de cloruro amónico.
10. La extracción del hidrolizado con disolvente de éter y la purificación por destilación en vacío produce un líquido amarillo pálido, inodoro, que tiene un punto de ebullición de 185 - 190° C/0,05 mm de Hg. Se analiza el producto resultante (p-N,N-dimetilaminofenilsulfonilmetil) tributilestaño confirmándose su estructura determinada por análisis de resonancia magnética nuclear protónica y análisis infrarrojo.
- 15.

EJEMPLO 6

20. Empleando el aparato y procedimiento del ejemplo 1, se añaden, gota a gota, con agitación, a 20° C, 80 ml de una solución aproximadamente 1M de cloruro de (p-clorofenilsulfonilmetil)magnesio en un disolvente de THF, a 0,08 moles de cloruro de tributilestaño disuelto en THF. Tras completarse la adición, lo cual tuvo lugar
25. en un cuarto de hora, la mezcla de reacción se agita durante 1 hora a temperatura ambiente y se hidroliza vertiéndola en una solución acuosa 1M de cloruro amónico. La extracción del hidrolizado con disolvente de éter y la purificación por destilación en vacío produce un líquido
30. amarillo pálido, inodoro, que tiene un punto de ebulli-



5. ción de 185 - 190° C/0,07 mm de Hg. Se analiza el producto resultante (p-clorofenilsulfonilmetil)tributilestaño dando un 47,3 % de carbono y un 7,0 % de hidrógeno, en comparación con los valores calculados, respectivamente de 47,5 % y 6,9 %. La estructura determinada se confirma por análisis de espectro infrarrojo y de resonancia magnética nuclear protónica.

EJEMPLO 7

10. Empleando el aparato y procedimiento del ejemplo 1, se añaden, gota a gota, con agitación, a 20° C, 50 ml de una solución aproximadamente 1M de bromuro de (o-metoxifenilsulfonilmetil)magnesio en disolvente THF, a 0,05 moles de cloruro de tributilestaño, disuelto en THF. Después de completarse la adición, lo cual necesitó
15. un cuarto de hora, la mezcla de reacción se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente, hidrolizándose a continuación vertiéndola en una solución acuosa 1M de cloruro amónico. La extracción del hidrolizado con disolvente de éter y la purificación por destilación en vacío produce
20. un líquido amarillo pálido, inodoro, que tiene un punto de ebullición de 194 - 195° C (0,07 mm de Hg). Se analiza el producto resultante (o-metoxifenilsulfonilmetil)tributilestaño dando 50,1 % de carbono, 7,7 % de hidrógeno, en comparación con los valores calculados, respectivamente,
25. de 50,5 % y 7,6 %. La estructura determinada se confirma por los análisis de espectro infrarrojo y de resonancia magnética nuclear protónica.

30. Los compuestos de la invención fueron ensayados con respecto a sus propiedades insecticidas y acaricidas, siguiendo los métodos dados a continuación:



ENSAYO DE LA EVALUACION INSECTICIDA

Las cuatro especies de insectos siguientes se sometieron a los ensayos de evaluación con respecto a las propiedades insecticidas:

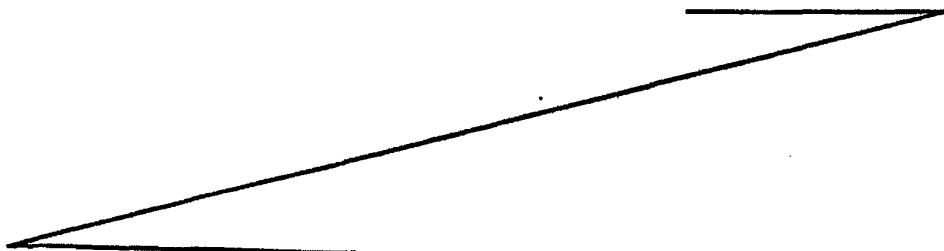
- 5. (I) Moscas comunes adultas
- (II) Larvas de polillas meridionales
- (III) Larvas de escarabajos de judías de México
- (IV) Afidos de guisantes adultos.

10. Los compuestos de los ejemplos 1 a 4 y 6 se disolvieron en acetona y se dispersaron en agua destilada con el emulsionador Triton X-100 (iso-octilfenilpolietoxietanol). Las muestras se aplicaron, durante un periodo de 10 segundos, a los insectos retenidos en una jaula de tela metálica con un diámetro de 50 x 125 mm.

15. Se aplicó una pulverización desde una torre de pulverización vertical de agua que operaba a $0,7 \text{ kg/cm}^2$, descargando 30 ml aproximadamente de material por minuto a través de un atomizador. La pulverización descendió a través de un cilindro de acero inoxidable de 200 mm hacia los insectos del ensayo situados por debajo del atomizador. Los

20. insectos se recluyeron en las jaulas pulverizadas para evaluar la mortalidad. En el caso del tratamiento de moscas comunes, una cifra de 2 horas representa la caída de ellas, y una cifra de 24 horas indica la mortalidad. Los

25. resultados se indican en la Tabla I siguiente.





T A B L A I

Ensayos de mortalidad de los insectos.

Compuesto	Conc. (% en p/v)	Mortalidad	
		Moscas comunes	
		2 horas	24 horas
Ejemplo 1	0,35	100	100
	0,10	--	5
	0,05	--	1
	0,01	--	--
	0,05	--	--
Ejemplo 2	0,35	100	100
	0,10	--	6
	0,05	--	2
	0,01	--	--
	0,005	--	--
Ejemplo 3	0,35	0	62
	0,1	--	--
	0,05	--	--
	0,01	--	--
Ejemplo 4	0,35	0	0
	0,10	--	--
	0,05	--	--
Ejemplo 6	0,35	100	100
	0,10	0	0
	0,05	--	--
	0,01	--	--
Ejemplo.7	0,35	10	16
	0,10	--	--
	0,05	--	--



T A B L A I (Continuación)

Ensayos de mortalidad de los insectos.

Compuesto	Conc. (% en p/v)	Mortalidad		
		Polillas 48 horas	Escarabajos de judías 48 horas	Afidos 48 horas
Ejemplo 1	0,35	100	50	100
	0,10	75	--	100
	0,05	20	--	100
	0,01	--	--	100
	0,05	--	--	25
Ejemplo 2	0,35	100	70	100
	0,10	65	--	100
	0,05	10	--	100
	0,01	--	--	100
	0,005	--	--	10
Ejemplo 3	0,35	100	90	100
	0,1	100	95	100
	0,05	90	70	100
	0,01	40	0	5
Ejemplo 4	0,35	100	80	100
	0,10	95	95	70
	0,05	55	45	50
Ejemplo 6	0,35	100	100	100
	0,10	95	75	75
	0,05	85	30	70
	0,01	15	--	25
Ejemplo 7	0,35	100	100	100
	0,10	85	0	50
	0,05	--	--	--



5. Como puede observarse a partir de la Tabla anterior, los compuestos representativos de esta invención poseen excelentes propiedades insecticidas. Particularmente notables son los resultados de mortalidad excelentes obtenidos en el caso de los tratamientos de larvas de polillas meridionales y larvas de escarabajos de las judías mexicanas y áfidos del guisante. Las características eficaces de caída y mortalidad son también evidentes a partir del tratamiento de moscas comunes con los compuestos de la invención.

10.

ENSAYO PARA EVALUACION ACARICIDA

15. Para determinar la actividad acaricida se emplearon ácaros de araña de fresón. Las germinaciones de judías se infectaron con aproximadamente un centenar de ácaros. Se prepararon las dispersiones de los compuestos del ensayo disolviendo el material tóxico en acetona para proporcionar un porcentaje en p/v deseado. La solución se diluyó entonces con agua que contenía el emulsionador Tritón X-100 siendo suficiente la cantidad de agua para proporcionar una emulsión estable. Las suspensiones del ensayo se pulverizaron sobre las germinaciones de judías infectadas. Después de 5 días, se examinaron las plantas tanto las formas post-embriónicas de los ácaros como los huevos. Se determinó el porcentaje de mortalidad con respecto al número original de ácaros sometidos al tratamiento con las suspensiones del ensayo. La mortalidad acaricida se registra en la Tabla II.

20.

25.



T A B L A II

Mortalidad de ácaros de araña de fresón

<u>Compuesto</u>	<u>p/v %</u>	<u>mortalidad en % (5 días)</u>
Ejemplo 1	0,35	100
	0,10	100
	0,05	100
	0,01	93
	0,005	56
Ejemplo 2	0,35	100
	0,10	100
	0,05	100
	0,01	56
	0,005	15
Ejemplo 3	0,35	100
	0,1	100
	0,05	100
	0,01	98
	0,005	97
Ejemplo 4	0,001	54
	0,35	100
	0,10	100
	0,05	100
	0,01	64
Ejemplo 6	0,005	35
	0,35	100
	0,10	100
	0,05	100
	0,01	100
	0,005	79
	0,001	22



T A B L A II (Continuación)

Mortalidad de ácaros de araña de fresón

<u>Compuesto</u>	<u>p/v %</u>	<u>mortalidad en % (5 días)</u>
Ejemplo 7	0,35	100
	0,10	100
	0,05	97
	0,01	79
	0,005	59

5. Como puede verse a partir de las cifras acaricidas, los compuestos de la invención poseen excelentes propiedades acaricidas. En particular son evidentes las excelentes propiedades miticidas de un compuesto preferido (fenilsulfonilmetil)tributilestaño.

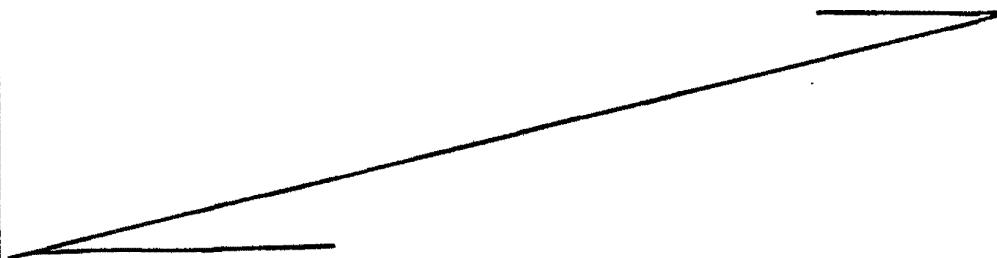
10. Además de la excelente actividad acaricida de los compuestos de la invención, estos tienen una toxicidad para los animales de sangre caliente inferior a la de algunos importantes insecticidas comerciales. La LD₅₀ oral en ratas, de (fenilsulfonilmetil)tributilestaño, por ejemplo, es de 400 mg/kg.

15. Para determinar la actividad antibacterial de los compuestos de la presente invención, se utilizó el siguiente ensayo estático. La especie *Staphylococcus aureus*, un organismo gram-positivo utilizado para el ensayo de bacteriostatos y encontrado en la piel del hombre y de animales inferiores, fué la utilizada.

20. Los compuestos de la invención se añadieron a las siguientes matrices: caldo nutriente FDA, caldo FDA más 25 ppm de jabón, y caldo FDA más 25 ppm de detergente sintético (formulación comercialmente disponible que tie-



- ne un detergente activo de alcarilsulfonato) a niveles de 10, 2,5, 0,6 y 0,15 ppm. Se utilizaron cuatro tubos de contacto para cada dilución ensayada; se inocularon tres tubos y el cuarto se mantuvo como control sin inocular. El caldo nutriente FDA consistía en 5 g. de extracto de carne Bacto, 10 g. de pectona Bacto y 5 g. de NaCl grado C.P. en 1.000 ml de agua destilada. El inóculo fué un caldo de cultivo de 24 horas de *Staphylococcus aureus* conteniendo aproximadamente 250×10^6 organismos por ml y se utilizó en cantidades de 0,1 ml. Después de la inoculación, los tubos se sacudieron fuertemente, se dejaron reposar durante 10 minutos para que subieran las burbujas de aire y se leyó el valor de la turbidez en la hora 0 usando un espectrofotómetro en un ajuste de 610 m μ . Después de 24 horas de incubación a 37° C, los tubos se agitaron de nuevo, se dejaron reposar durante 10 minutos y se leyó el valor de turbidez para la hora 24. Las diferencias en los valores de turbidez son empleadas como una medida de crecimiento; cuanto más elevado sea el valor, mayor será el crecimiento y menos eficaz el material. No es evidente ningún cambio en la turbidez en relación con la actividad antibacterial. Los resultados indicados en la Tabla III son puntos de interrupción extrapolados que muestran la concentración mínima de bacteriostato requerida para inhibir *Staphylococcus aureus*.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.





T A B L A III

Ensayo estático contra Staphylococcus aureus

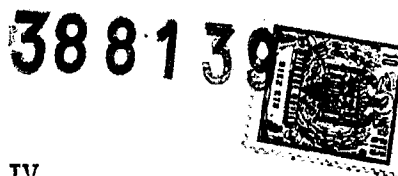
Compuesto	Caldo nutriente		Matriz (25 ppm S. Au- reus)	
	pH = 5,8	pH = 6,8	jabón	composición sintética de- tergente
Ejemplo 1	>10 ppm	>10 ppm	>10 ppm	>10 ppm
Ejemplo 2	>10	2,5	>10	10
Ejemplo 3	2,5	2,5	10	0,6
Ejemplo 6	10	10	10	2,5
(fenilsulfo nilmetil) trifeniles- taño	>10	>10	>10	0,6

Como puede verse a partir de las cifras anteriores, los compuestos de la invención poseen propiedades bacteriostáticas.

5. La actividad fungicida de los compuestos de la presente invención, fué evaluada del modo siguiente:

10. Los compuestos de la invención se disolvieron en acetona, a niveles de 1.000, 100 y 10 partes por millón, Discos de papel de filtro de 12,7 mm se saturaron con las soluciones del ensayo, se secaron y se ensayaron para determinar la actividad antifungal mediante el ensayo del plato de Agar, circular USDA N° 198, 1.931. Todos los ensayos se llevaron a cabo sobre Agar de dextrosa Difeo Sabouraud. Todos los ensayos fueron incubados a 25° C, R.H. 96 %, durante 5 días. Los resultados para el compuesto del ejemplo 2 se muestran en la Tabla IV siguiente:

15.



T A B L A IV

Hongo del ensayo	Ancho de la zona de inhibición en mm		
	1.000 ppm	100 ppm	10 ppm
Candida albicans	traza	0	0
Trichophyton menta- grophytes	8	4	0
Glomerella cingulata	5	3	traza
Sclerotinia fructicola	6	3	traza
Aspergillus niger	6	5	2
Chaetomium globosum	6	4	0

Los resultados del ensayo antifungal del compuesto del ejemplo 3, se indican en la Tabla V siguiente:

T A B L A V

Hongo del ensayo	Ancho de la zona de inhibición en mm		
	1.000 ppm	100 ppm	10 ppm
Candida albicans	trazas	0	0
Trichophyton menta- grophytes	3	2	trazas
Glomerella cingulata	1	trazas	0
Sclerotinia fructicola	3	1	0
Aspergillus niger	4	2	trazas
Chaetomium globosum	2	0	0

5. Como puede verse a partir de las cifras anteriores, los compuestos (N,N-dimetilaminosulfonilmetil)tributilestaño y (fenilsulfonilmetil)tributilestaño poseen propiedades fungicidas.

Los nuevos compuestos de la invención son úti-



- les para destruir una variedad de plagas. Por consiguiente, un aspecto de la presente invención comprende un método para combatir plagas mediante la aplicación a un habitat de la plaga de uno o más de los nuevos compuestos de la invención. Los compuestos pueden aplicarse a un habitat o medio de desarrollo de la plaga mediante la aplicación, en una cantidad pesticidamente activa, al follaje, suelo, corrales, plumaje de pollos, a las áreas estables y a otras áreas infectadas. En algunos casos, dichas aplicaciones, se traducen en la observación de propiedades herbicidas. Por ejemplo, el compuesto (N,N-dimetilaminosulfonilmetil)tributilestaño, aplicado al suelo con semillas, en una concentración de ingrediente activo de 1,12 kg/ha proporciona unos efectos herbicidas preemergentes con respecto a mostaza, hierba racimosa, hierba silvestre y alopecuro no produciéndose ningún efecto dañino sobre la germinación del maíz, algodón o judías. En la utilización real de los compuestos, estos se aplican como soluciones, concentrados, emulsionables, polvos humectables, polvos, aerosoles y similares.
- Las suspensiones o dispersiones de los compuestos de la invención en un no disolvente, tal como agua, son también empleadas de forma adecuada en el tratamiento del follaje de las plantas. Igualmente, son empleados de modo adecuado las soluciones de los insecticidas, acaricidas y fungicidas de la invención en aceite que está emulsionado en agua. Ejemplos de disolventes oleosos, son los hidrocarburos tales como benceno y tolueno y los hidrocarburos halogenados tales como clorobenceno, cloroformo, fluortriclorometano y diclorodifluor-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

388139



metano.

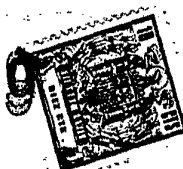
5. Pueden también emplearse con ventaja los aerosoles preparados disolviendo los compuestos de la invención en un vehículo líquido altamente volátil, tal como trifluorclorometano, o disolviendo dichos compuestos en un disolvente menos volátil, tal como benceno y mezclando la solución resultante con un vehículo líquido para aerosol altamente volátil.

10. Los polvos adecuados pueden prepararse mezclando los compuestos de la invención con polvos secos de libre fluencia, tal como arcilla, bentonita, tierra de batán, tierra de diatomeas, pirofilita, atapulgita, carbonato cálcico, creta o similares. Los compuestos activos de la invención comprenden normalmente hasta un 10 % en peso aproximadamente de tales formulaciones en polvo. Se prefiere una cantidad de hasta un 5 % aproximadamente, siendo adecuada para la mayor parte de las aplicaciones. Las pulverizaciones pueden aplicarse convenientemente para el control de plagas en cosechas agrícolas en una concentración de 0,005 a 1 % en peso aproximadamente del material activo.

NOTA

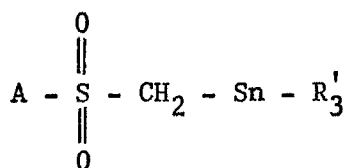
25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica, con fecha 10 de febrero de 1970, bajo el número 10303; acogién-

30.



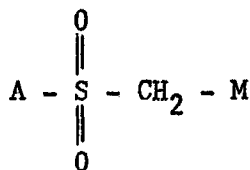
5. dose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS DE ORGANOESTAÑO PESTICIDAS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar compuestos de organoestaño pesticidas, de fórmula general:



10. en la que A es alquilo de 1 a 14 átomos de carbono; arilo; arilo sustituido; R₂N-, en donde cada R es alquilo de 1 a 14 átomos de carbono; y cada R' es alquilo con 1 a 14 átomos de carbono; o arilo; caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto organometalico de fórmula:

15.



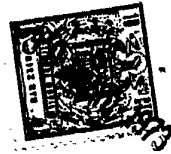
en la que M es un metal alcalino o MgX, con un haluro de trihidrocarbilo de fórmula:



20. en la que X es un halógeno.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,





caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura del orden de -60° C a 30° C, estando presentes los reactantes en proporciones sustancialmente estequiométricas.

5.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de uno o más disolventes o diluyentes inertes.

4.- Procedimiento para preparar compuestos de órganoestaño pesticidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 MAYO 1973

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY.

J. ROMEZ ACEBO Y MOJER
Firmado: L. Goeta Fernández