

401712

18 MAY 1972



P.- 50.636

Int. Cl. ² : C 07 F

A-278/0/S
JAB/bvu
Case 890

MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
CLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de M & T INTERNATIONAL N.V.

entidad holandesa

establecida en 137 Leen van Nieuw-Oost-Indië, La Haya,
Holanda.

por: "UN METODO PARA PREPARAR CON RENDIMIENTOS ELEVADOS
HALUROS DE TRIORGANOESTAÑO ASIMETRICOS SUSTANCIALMENTE
PUROS"

(Clase Internacional C07f)

=====

8.5.72.

18 MAR 1950
10
1949
MAR 23

401712

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a nuevos bromuros y cloruros de organoestaño que contienen dos grupos orgánicos diferentes. Esta invención se refiere además a un método para preparar estos y otros nuevos compuestos con gran rendimiento y pureza.

Los haluros de triorganoestaño "asimétricos" de fórmula $R_nR'_{3-n}SnX$, en que R y R' representan radicales hidrocarbonados diferentes, han sido preparados haciendo reaccionar un haluro de organoestaño R_nSnX_{4-n} con una cantidad estequiométrica de un reactivo de Grignard $R'MgX$ (un mol de haluro por 3-n moles de reactivo de Grignard). Los rendimientos que se citan para este tipo de reacción son muy bajos (inferiores a 20%). Un segundo procedimiento empleado a menudo para preparar monohaluros de organoestaño consiste en hacer reaccionar un tetraorganoestaño asimétrico, a saber, $R_nR'_{4-n}Sn$, con un halógeno, preferentemente bromo o yodo. Aunque rendimientos razonables del producto deseado pueden ser obtenidos por una selección sensata de los materiales de partida y de las condiciones de reacción, es a menudo difícil, cuando no imposible, separar el producto deseado de la mezcla de reacción, que puede contener di- y tri-haluros resultantes del desdoblamiento de más de un grupo hidro-

24
8.5.72.

401712



carbonado de la molécula.

En contraste con los métodos de la técnica anterior, el procedimiento de la presente invención produce el haluro de triorganoestaño deseado con gran rendimiento y pureza siguiendo un método de aislamiento de una única etapa, a saber, la adición de agua o de un ácido acuoso a la mezcla de reacción.

RESUMEN DE LA INVENCION

Un aspecto de esta invención concierne a un procedimiento para preparar haluros de organoestaño asimétricos representados por la fórmula $R_n R'_{(3-n)} SnX$, en donde R representa un radical monovalente hidrocarbonado alifático lineal que contiene hasta seis átomos de carbono, R' representa un radical monovalente hidrocarbonado alifático o cicloalifático que contiene hasta ocho átomos de carbono, con la estipulación de que el peso molecular de R' supere al de R por lo menos en 42, excepto cuando R' representa un radical hidrocarbonado cicloalifático; X representa un átomo de cloro o bromo, y n representa un número entero seleccionado del grupo que consta de 1 y 2. El procedimiento comprende: hacer reaccionar cantidades substancialmente equimolares de un compuesto tetraorganoestánico, $R_{(n+1)} R'_{(3-n)} Sn$, y de

25
8.5.72.



18

401712

un tetrahaluro estánnico, SnX_4 , a temperaturas entre
 -25^o y 80^oC aproximadamente, y en un diluyente hidrocar-
 bonado inerte durante un período de tiempo suficiente
 para formar $\text{R}_n\text{R}'_{(3-n)}\text{SnX}$; añadir agua o una disolución
 5 acuosa de un ácido inorgánico apropiado, por ejemplo
 ácido clorhídrico, para disolver el subproducto $\text{R}_n\text{R}'_{(3-n)}\text{SnX}_3$;
 y aislar el $\text{R}_n\text{R}'_{(3-n)}\text{SnX}$.

Un segundo aspecto de esta invención se
 refiere a ciertos nuevos cloruros y bromuros de organoes-
 taño asimétricos, que son preparados con gran rendimien-
 10 to y pureza empleando el procedimiento de la invención.
 El grupo hidrocarbonado de los haluros de organoestaño
 puede contener sustituyentes inertes.

15 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

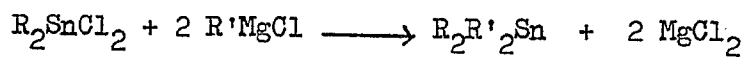
A. Preparación de $\text{R}_{(n-1)}\text{R}'_{(3-n)}\text{Sn}$

El compuesto tetraorganoestánnico asimé-
 trico, que se hace reaccionar con un tetrahaluro de es-
 taño para formar los productos de esta invención, puede
 20 ser preparado por un número de reacciones conocidas, al-
 gunas de las cuales son discutidas por Gilman et al.
 (Chemical Reviews, Octubre, 1969, pág. 459-539). Un mé-
 todo preferido consiste en hacer reaccionar los apropia-
 dos haluros de mono-, di- o tri-organoestaño con un
 25
 8.5.72.



401712

reactivo de Grignard, es decir, un haluro organomagnésico RMgX o R'MgX, en un disolvente inerte, seguido de la hidrólisis del producto resultante. Se cree que la reacción global entre estos compuestos transcurre del modo siguiente, empleando R_2SnCl_2 y R' MgCl como ejemplo:



De manera más general, un compuesto de fórmula $R_aR'_{4-a}Sn$ puede ser preparado utilizando como mínimo 4-a moles de reactivo de Grignard, R'MgCl, por mol de R_aSnCl_{4-a} . Alternativamente, el grupo R puede estar presente en el reactivo de Grignard, y el grupo R' en el haluro de organoestaño, dependiendo de la disponibilidad de los respectivos materiales de partida.

El haluro de organoestaño se prepara convenientemente haciendo reaccionar un haluro estánnico, por ejemplo cloruro estánnico, con una cantidad estequiométrica del apropiado compuesto tetraorganoestánnico.

Por ejemplo, el cloruro de trimetil-estaño puede prepararse empleando un mol de tetrametil-estaño por mol de cloruro estánnico. Los métodos para preparar reactivos de Grignard a partir de magnesio metálico y de un haluro orgánico son bien conocidos en la técnica y no necesitan que sean descritos aquí.

25
8.5.72.

18 MAYO



401712

Es deseable un exceso del reactivo de Grignard, $R'MgCl$ ó $RMgCl$, para reducir al mínimo la formación de subproductos, tales como organoestaños alcoholados de manera incompleta. La reacción entre el reactivo de Grignard y el haluro de organoestaño es exotérmica, y puede que, por consiguiente, sea necesario enfriar para mantener la temperatura de la mezcla de reacción dentro del margen deseado entre 25 y 95°C, preferentemente inferior a 80°C. El tiempo de reacción puede ser de una a tres horas, y el organoestaño asimétrico resultante puede ser recuperado por medios convencionales, por ejemplo extracción o destilación.

Los reactivos de Grignard se preparan usualmente en éteres lineales o cíclicos, de punto de ebullición relativamente bajo, los cuales pueden ser reemplazados por los disolventes hidrocarbonados de punto de ebullición superior empleados para la preparación de tetraorganoestaños asimétricos, $R_{(n+1)}R'_{(3-n)}Sn$. Para evitar la formación de mezclas altamente viscosas que pueden ser difíciles de tratar, puede ser preferible añadir el disolvente hidrocarbonado a la mezcla de éter-reactivo de Grignard y eliminar por destilación el éter antes de la adición del haluro de organoestaño.

B. Preparación de $R_nR'_{(3-n)}SnX$

25
8.5.72.

Los haluros de organoestaño asimétricos



401712

de esta invención se preparan haciendo reaccionar un tetraorganoestaño apropiado, $R_{(n+1)} R'_{(3-n)} Sn$, preparado según se describió en la Sección A precedente, con una cantidad estequiométrica de un haluro estánnico, pre-
5 ferentemente cloruro estánnico. Como se definió previamente, R representa un radical monovalente hidrocarbónico alifático, el cual exhibe un peso molecular que es inferior en 42, como mínimo, al de R', excepto cuando R' representa un radical ciclohexílico, en cuyo caso no se
10 aplica este requisito. Bajo estas condiciones, uno de los grupos R será reemplazado cuando el tetraorganoestaño asimétrico haya reaccionado con cloruro estánnico o bromuro estánnico en una proporción de 1 a 1.

Es conocido el preparar haluros de organoes-
15 taño en que todos los grupos orgánicos son idénticos haciendo reaccionar el correspondiente tetraorganoestaño con una cantidad estequiométrica de haluro estánnico. Un procedimiento similar a éste se describe en la Solicitud también pendiente, Nº de Serie 816.783 de la firma sol-
20 citante, para la preparación de cloruro de triciclohexil-estaño a partir de triciclohexil-butil-estaño. La proporción molar de reactivos depende del número de grupos orgánicos a ser reemplazados por halógeno. Las tentativas anteriores para aplicar este procedimiento a diversos com-
25 puestos tetraorganoestánnicos que contienen diferentes

8.5.72.



18 MAY

401712

5 grupos orgánicos dieron como resultado una separación
incontrolable de los grupos orgánicos, y es sumamente
difícil separar el producto deseado, que se obtiene con
muy bajo rendimiento, de las mezclas resultantes. Sor-
prendentemente, se ha encontrado que por una selección
sensata de a) los sustituyentes (R y R') del tetraorganoes-
taño y b) las condiciones de reacción, es posible contro-
lar la reacción de separación y aislar elevados rendimien-
tos (superiores a 90%) de producto substancialmente pu-
ro.

10

La reacción entre el haluro estánnico y
el compuesto tetraorganoestánnico debe ser realizada en
condiciones anhidras, a temperaturas entre -25°C y 80°C
aproximadamente, con preferencia entre $+25^{\circ}\text{C}$ y 80°C , y en
un disolvente hidrocarbonado. Los disolventes preferidos
incluyen pentano, hexano y ciclohexano.

15

Uno cualquiera, o ambos, de los radica-
les hidrocarbonados R y R' pueden contener sustituyentes
inertes, por ejemplo, grupos alcohólicos o alcoxicos.

20

Preferentemente el haluro estánnico se
disuelve en un disolvente adecuado, y la disolución se
añade gota a gota a una disolución que contiene el com-
puesto tetraorganoestánnico en el mismo disolvente. La
temperatura se mantiene preferentemente por debajo de
unos 30°C durante la adición, lo que requiere alrededor

25
8.5.72.

401712

18 MAYO



de una hora, después de lo cual se calienta la mezcla de reacción a una temperatura entre 35 y 80°C. Preferentemente la temperatura empleada es la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción. El calentamiento se continúa durante un tiempo comprendido entre 15 y 60 minutos aproximadamente, para asegurar una reacción completa. La mezcla de reacción se deja enfriar a la temperatura ambiente, y luego se extrae con una o más porciones de agua o de un ácido mineral acuoso, en los cuales es soluble el subproducto de la reacción, un trihaluro de monorganoestaño $R\text{SnX}_3$. El producto deseado permanece en la fase orgánica, y se aísla fácilmente eliminando por destilación el disolvente hidrocarbonado. Usualmente no se requiere posterior purificación. Preferentemente la capa orgánica debe secarse a continuación de la etapa de extracción. Cualesquiera de los agentes desecantes convencionales son adecuados, con tal que no reaccionen con el haluro de triorganoestaño o el disolvente hidrocarbonado. Los agentes desecantes preferidos incluyen sulfato magnésico anhidro, sulfato sódico anhidro y sulfato cálcico anhidro.

Los haluros de triorganoestaño asimétricos, $R_nR'_{3-n}\text{SnX}$, que pueden ser preparados empleando el procedimiento de esta invención comprenden aquellos en donde R y R' representan radicales hidrocarbonados alifáticos.

25
8.5.72.

401712



cos, incluso tales radicales cuando están sustituidos inertemente. R representa un radical alcohólico, y puede ser metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, amilo, etc. Cuando R' es alcoholo, el grupo de menor peso molecular que puede estar presente como R' es el butilo, de acuerdo con la estipulación previamente establecida de que el peso molecular del sustituyente R' debe superar al del sustituyente R en 42 como mínimo, siendo la única excepción cuando R' es un radical cicloalcohólico. Los sustituyentes alcohólicos preferidos para R y R' contienen menos de 9 átomos de carbono. Cuando R' es cicloalcoholo, puede ser ciclohexilo.

C. Aplicaciones de los haluros de triorganoestaño asimétricos, $R_n R'_{3-n} SnX$

Los haluros de triorganoestaño de esta invención son biológicamente activos y protegen eficazmente muchos materiales, particularmente plantas de cosecha, contra una variedad de insectos, hongos y bacterias, como se demuestra en los ejemplos que se adjuntan.

Los haluros de organoestaño de esta invención pueden ser convertidos, utilizando reacciones conocidas, en derivados de organoestaño que son útiles en numerosas aplicaciones. Estas incluyen las de pesticidas, bactericidas, fungicidas, estabilizadores para resinas sintéticas y catalizadores de polimerización.

25
8.5.72.

401712



Los siguientes ejemplos demuestran el procedimiento de esta invención, la subsiguiente reacción de los productos resultantes con varios reactivos para formar compuestos triorganoestánnicos útiles, y la actividad biológica de estos compuestos.

EJEMPLO 1 - Preparación de cloruro de dicitclohexil-butill-
-estaño.

A. Preparación del reactivo de Grignard, cloruro de ciclohexil-magnesio (N.B. 2504-37).

A un recipiente de reacción lleno con nitrógeno, equipado con un agitador, un embudo de adición, un termómetro y una entrada para nitrógeno fueron añadidos 179,9 g. (7,4 moles) de virutas de magnesio metálico, 150 cm³ de tetrahidrofurano y una "mezcla de iniciación" que contenía 59,4 g. (0,5 mol) de cloruro de ciclohexilo y 81,6 g. (0,5 mol) de bromuro de ciclohexilo. Alrededor de ocho minutos más tarde la temperatura de la mezcla de reacción se elevó espontáneamente a 130°C. Una mezcla que contenía 737,0 g. (6,2 moles) de cloruro de ciclohexilo y 1500 cm³ de tetrahidrofurano fue añadida durante un período de unas 2,5 horas, durante cuyo tiempo el contenido del matraz fue agitado a velocidad moderada. Después de completada la adición, la mezcla de reacción fue calentada a la temperatura de reflujo durante 3 horas adicionales.

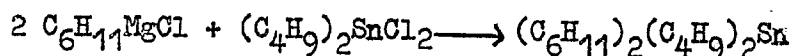
25
8.5.72.

401712

18 MAR 1972



B. Preparación de dicitclohexil-dibutil-estaño (N.B. 2504-37-8)



5 Una disolución que contenía 1060 g. de
dicloruro de dibutil-estaño y 1 litro de benceno fue
añadida al reactivo de Grignard preparado según se des-
cribió en la Sección A, a una velocidad suficiente para
mantener la temperatura de la mezcla de reacción a 85°C
10 sin calentamiento externo. Después de finalizada la adi-
ción, la mezcla de reacción fue calentada a la tempera-
tura de reflujo durante 22 horas, tras lo cual fueron
añadidos 750 cm³ de una disolución acuosa de 10% en pe-
so de ácido clorhídrico y 700 cm³ de agua. El magnesio
15 sin reaccionar y una pequeña cantidad de material sólido
adicional fueron eliminados por filtración. La capa
orgánica fue extraída empleando 500 cm³ de agua que con-
tenía alrededor de 40 g. de cloruro sódico, seguida de
una segunda extracción de la capa orgánica empleando
20 agua, después de lo cual la capa orgánica fue filtrada
para eliminar material sólido. La destilación del líqui-
do que quedó después de la eliminación del disolvente
produjo 1145,1 g. (rendimiento de 82%) de dibutil-dici-
clohexil-estaño que exhibía un margen de ebullición de
25 165 - 185°C a presiones entre 0,9 y 1,5 mm de mercurio.

8.5.72.



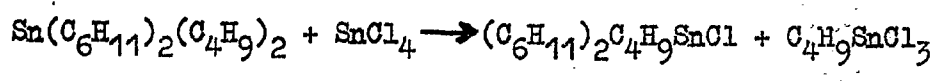
18 MAR 1972

401712

El análisis por cromatografía en fase de vapor indicó una pureza de 96,2%.

C. Preparación de cloruro de dicitclohexil-butil-estaño (N.B. 2504-46)

5



10

Una mezcla que contenía 2639 g. (6,61 moles) de dibutil-dicitclohexil-estaño y 3,5 litros de pentano fue colocada en un recipiente de reacción equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de adición, un condensador enfriado con agua y una entrada para nitrógeno. A ésta fue añadida gradualmente, durante un período de 45 minutos, una disolución que contenía 1723 g. (6,61 moles) de cloruro estánnico y 2 litros de pentano. La temperatura de la mezcla de reacción fue mantenida a 43°C, aproximadamente, durante la adición, después de la cual la mezcla de reacción fue calentada a 43°C durante una hora, luego enfriada a la temperatura ambiente y se dejó que permaneciese en reposo durante toda la noche. Después de lavar la mezcla de reacción tres veces con una mezcla de agua : ácido clorhídrico concentrado, con una proporción en peso de 15:1, el pentano fue eliminado por destilación. El material sólido resultante fue recristalizado utilizando 3 litros

15

20

30
8.5.72.

18 MAR 1972



401712

de metanol moderadamente caliente. El peso del material seco fue de 2002 g. (rendimiento de 80,3%); su punto de fusión estuvo comprendido entre 60,5 y 63,0°C.

EJEMPLO 2 - Preparación de hidróxido de dicitclohexil-but-
5 til-estaño (N.B. 2504-47)

El hidróxido de dicitclohexil-but-
fue preparado haciendo reaccionar cloruro de dicitclohe-
xil-but-
10 til-estaño, preparado según se describió en el Ejem-
plo 1, con hidróxido sódico en una proporción molar de
1:1, empleando una proporción en volumen de 3:1 de meta-
nol:agua como disolvente. La mezcla fue calentada a la
temperatura de reflujo durante 12 horas. El hidróxido de
organoestaño fue secado bajo una atmósfera de nitrógeno
en circulación empleando gránulos de hidróxido sódico co-
15 mo agente desecante. Se encontró que el hidróxido de di-
ciclohexil-but-
til-estaño húmedo es muy sensible al dióxido
de carbono atmosférico, con el cual reacciona para
formar un carbonato; el hidróxido también se deshidrata
fácilmente formando el óxido bajo presión reducida o ca-
20 lentamiento suave. El producto fundía entre 68° y 71°C.
El análisis demostró que tenía una pureza de 94,4%.

EJEMPLO 3 - Preparación de sulfuro de bis(dicitclohexil-
-but-
til-estaño) (N.B. 2504-50)

A una disolución de 140 gramos (0,371 mo-
les) de cloruro de dicitclohexil-but-
til-estaño, preparado

25
8.5.72.

10 MAYO 1974



401712

como en el Ejemplo 1, en 200 cm³ de acetona fue añadida una disolución de 45,0 gramos de sulfuro sódico noahidratado (Na₂S.9H₂O) en 350 cm³ de agua. La mezcla fue calentada a la temperatura de reflujo durante una hora, 5
enfriada, y la capa orgánica separada, lavada con agua y secada sobre sulfato magnésico anhidro. Una porción del disolvente fue eliminada empleando un evaporador rotatorio, y la porción restante fue eliminada bajo presión reducida (0,9 mm/85°C).

10 Rendimiento: 128,4 gramos (97%). El producto era un líquido viscoso, $n_D^{27}=1,5594$, que exhibió el siguiente análisis.

Encontrado: Sn, 33,14; S, 4,47; Cl, 0 %

Teórico: Sn, 33,12; S, 4,56; Cl, 0 %

15 EJEMPLO 4 - Preparación de óxido de bis(diciclohexil-butil-estaño) (N.B. 2574-05B)

El óxido fue preparado a partir de 1167 gramos de hidróxido de diciclohexil-butil-estaño humedecido con agua (Ejemplo 2) por deshidratación a 80°C bajo 20 una presión de 50 mm de mercurio aproximadamente. Después de ser filtrado, el líquido viscoso resultante exhibió un peso de 593 gramos (rendimiento de 98%) y el siguiente análisis.

Encontrado: Sn, 34,24; Cl, 0,11%, H₂O (Karl Fischer) 2,65%

25 Teórico: Sn, 33,90; Cl, 0,0 %, H₂O (Karl Fischer) 2,57%

8.5.72:

19 JAN 1972

401712

El producto tenía una pureza de 97,6%.

EJEMPLO 5 - Preparación de acetato de dicitclohexil-butl-estaño (N.B. 2574-07)

5 A una disolución de 140 gramos (0,2 moles)
de óxido de bis(dicitclohexil-butl-estaño) (preparado se
gún se describió en el Ejemplo 4) en 200 mililitros de
xileno fueron añadidos 30 gramos (0,5 mol, 25% de exce-
so) de ácido acético glacial. La mezcla fue calentada a
reflujo y el agua eliminada utilizando un colector de
10 Dean-Stark. Después de tres horas de reflujo, no se eli-
minó más agua. La mezcla de reacción fue concentrada em-
pleando un evaporador rotatorio para eliminar el xileno
y el exceso de ácido acético. El residuo sólido fue lue-
go triturado y secado bajo presión reducida durante tres
15 horas a 56°C y 0,1 mm de mercurio. Rendimiento: 156,5
gramos (97,8%) de un sólido blanco, margen de fusión
55-57°C. El producto exhibió el siguiente análisis.

Encontrado: Sn, 29,85; Cl, 0,09; acetato, 13,99%

Teórico: Sn, 29,59; Cl, 0,00; acetato, 14,70%.

20 EJEMPLO 6 - Preparación de 2-etilhexanoato de dicitclohe-
xil-butl-estaño.

A una disolución de 77,0 gramos (0,11 mo-
les) de óxido de bis(dicitclohexil-butl-estaño), prepara-
do como en el Ejemplo 4, en 200 mililitros de tolueno
25 fueron añadidos 31,7 gramos (0,11 moles) de ácido 2-etil

8.5.72.



401712

hexanoico. La disolución fue calentada a reflujo durante dos horas, y en el transcurso de ese tiempo fueron recogidos $1,8 \text{ cm}^3$ de agua en el colector de Dean-Stark. La disolución transparente fue concentrada empleando un evaporador rotatorio y el sólido resultante fue secado a 55°C , durante 3,5 horas, a una presión de 0,1 mm de mercurio.

Rendimiento: 105,0 gramos (98,4%) de sólido blanco, punto de fusión $29-30^\circ\text{C}$, que exhibía el siguiente análisis:

Encontrado: Sn, 24,46; Cl, 0,07%

Teórico: Sn, 24,46; Cl, 0,00%

El producto era puro en un 98,8%.

EJEMPLO 7 - Preparación de fenóxido de dicitclohexil-butil-estaño (N.B. 2574-04)

254,5 gramos de hidróxido de dicitclohexil-butil-estaño húmedo (48,7% según análisis; el resto, agua) (0,345 moles respecto a producto seco) fueron añadidos a 700 cm^3 de xileno, y la fase orgánica fue separada de la fase acuosa. A la fase orgánica fueron añadidos 32,5 gramos (0,345 moles) de fenol, y la disolución fue calentada a reflujo durante cuatro horas empleando un colector de Dean-Stark para recoger el azeótropo de agua-xileno. Cuando el destilado ya no contenía agua, la mayor parte del xileno fue eliminado utilizando un evaporador rotatorio. El residuo oleoso, incoloro, fue posterior

25.
8.5.72.



401712

mente concentrado a 50°C, bajo una presión de 0,1 mm de mercurio, hasta peso constante.

Rendimiento: 142,9 gramos (95,3% del teórico) de líquido incoloro, $n_D^{25} = 1,5464$

5 Análisis:

Encontrado: Sn, 28,09%

Teórico: Sn, 27,27%

EJEMPLO 8 - Preparación de fluoruro de dicitclohexil-butill-
-estaño (N.B. 2574-03)

10 A una disolución de 113,3 gramos (0,3 mol)
de cloruro de dicitclohexil-butill-estaño, preparado como
en el Ejemplo 3, en 1 litro de metanol fue añadida lenta
mente, con agitación, una disolución de 29,6 gramos (0,315
15 moles, en seco) de fluoruro potásico dihidratado, $KF \cdot 2H_2O$,
en 250 cm³ de metanol y 25 cm³ de agua. La mezcla fue ca
lentada a reflujo durante una hora. La suspensión fue lue
go enfriada a 10°C, filtrada y lavada con una mezcla de
20 10:90, en proporción en volumen, de metanol:agua que con
tenía una pequeña cantidad de un agente humectante. El
precipitado blanco fue secado en una estufa de vacío a
50°C, hasta peso constante.

Rendimiento: 107,0 gramos (98,8%) de polvo blanco, que exhibió el siguiente análisis:

Encontrado: Sn, 33,00; F, 5,47; Cl, 0,14%

Teórico: Sn, 32,87; F, 5,26; Cl, 0,0%

25
8.5.72..

18 MAYO 1972



401712

EJEMPLO 9 - Preparación de cloruro de dibutil-ciclohexil-
-estaño

Se preparó tributil-ciclohexil-estaño em-
pleando un procedimiento similar al descrito en el Ejem-
5 plo 1 para el dibutil-diciclohexil-estaño, con la excep-
ción de que se hizo reaccionar un exceso molar de 25% de
cloruro de ciclohexil-magnesio con el cloruro de tribu-
til-estaño. El punto de ebullición del producto fue de
123°C bajo una presión de 0,7 mm de mercurio. Una disolu-
10 ción que contenía 37,3 gramos (0,1 mol) de tributil-ciclo-
hexil-estaño en 50 cm³ de pentano fue colocada en un re-
cipiente de reacción equipado con un termómetro, un agi-
tador, un embudo de adición, un condensador enfriado por
agua y una entrada para nitrógeno. A ésta fue añadida
15 gradualmente, durante un período de veinticinco minutos,
una disolución que contenía 6,1 gramos (0,1 mol) de clo-
ruro estánnico en 50 cm³ de pentano. Durante la adición,
la temperatura de la mezcla de reacción se elevó de 25°C
a 36°C, y la disolución inicialmente transparente, inco-
20 lora, se tornó turbia y amarilla. Después de calentar la
disolución a la temperatura de reflujo (36°C) durante
quinze minutos, se dejó enfriar a la temperatura ambien-
te. El producto fue extraído empleando 55 cm³ de una di-
solución acuosa de ácido clorhídrico 1,2 molar. La mezcla
de dos fases resultante fue transferida a un embudo de se

25
8.5.72.

401712

18 MAY 1972



paración, y la fase acuosa inferior fue sacada y dese-
chada. La capa orgánica fue extraída con dos porciones
de 50 cm³ de disolución acuosa de ácido clorhídrico 1,2
molar, seguidas de dos porciones de 50 cm³ de agua. Lue-
5 go, la capa orgánica fue secada sobre sulfato sódico an-
hidro, el cual fue subsiguientemente eliminado por fil-
tración. El filtrado se concentró empleando un evapora-
dor rotatorio para producir 32,8 gramos (93,2% de rendi-
miento) de cloruro de dibutil-ciclohexil-estaño, un lí-
10 quido turbio, incoloro, que exhibía un índice de refrac-
ción (n_D^{25}) de 1,5079. El producto bruto fue destilado
bajo presión reducida, produciendo 29,3 gramos de un
producto que hervía entre 139° y 140°C a una presión en-
tre 0,8 y 0,9 milímetros de mercurio. Índice de refrac-
15 ción (n_D^{25}) = 1,5097.

Análisis:

Encontrado: Sn, 33,84; Cl, 10,02%

Teórico: Sn, 33,77; Cl, 10,09%

EJEMPLO 10 - Preparación de óxido de bis(dibutil-ciclo-
20 hexil-estaño)

El óxido fue preparado haciendo reaccio-
nar cloruro de dibutil-ciclohexil-estaño con hidróxido
sódico (1:1,1 de proporción molar) en metanol-agua (4:1
de proporción en volumen) a la temperatura de reflujo
25 durante 2 horas, después de lo cual la mezcla fue agita-

8.5.72.



401712

da durante toda una noche a la temperatura ambiente. La mezcla fue luego tratada con exceso de agua, y el óxido líquido fue extraído con éter dietílico, después de lo cual el éter fue eliminado durante un período de 16 horas empleando presión reducida y temperatura ambiente.

El producto resultante fue un líquido que exhibió el siguiente análisis:

Encontrado: Sn, 36,95; Cl, 0,03%

Teórico: Sn, 36,63; Cl, 0,0%

10 EJEMPLO 11 - Preparación de acetato de dibutil-ciclohexil-
-estaño .

A una disolución de 108,0 gramos (0,167 moles) de óxido de bis(dibutil-ciclohexil-estaño) (preparado según se describió en el Ejemplo 10) en 200 cm³ de tolueno seco fueron añadidos 25,0 gramos (0,209 moles, 25% de exceso) de ácido acético glacial. La disolución fue calentada a reflujo durante tres horas empleando un colector de Dean-Stark para recoger el agua producida durante la reacción en forma de una mezcla azeotrópica de tolueno-agua. 75 cm³ de benceno fueron añadidos (para re-
20 tener el producto en disolución durante el trasvase), y los disolventes y el exceso de ácido acético fueron eliminados utilizando un evaporador rotatorio. El sólido re-
25 sidual fue triturado y secado a 50°C bajo una presión de 0,2 mm de mercurio durante dos horas.

8.5.72.

18 MAYO 1972

401712

Rendimiento: 121,5 gramos (97,2%) de un sólido blanco, de punto de fusión 64-65°C.

Análisis:

Encontrado: Sn, 31,63; acetato, 15,15; Cl, 0,0%

5 Teórico: Sn, 31,64; acetato, 15,74; Cl, 0,0%

EJEMPLO 12 - Preparación de 2-etilhexanoato de dibutil-
-ciclohexil-estaño

A una disolución de 71,3 gramos (0,11 moles) de óxido de bis(dibutil-ciclohexil-estaño) en 200
10 cm³ de tolueno fueron añadidos 31,7 gramos (0,11 moles) de ácido 2-etilhexanoico. El agua formada como subpro-
ducto fue eliminada de la reacción por destilación azeotrópica, en un período de tres horas, empleando un colec-
tor de Dean-Stark. La disolución transparente fue concen-
15 trada empleando un evaporador rotatorio, y el líquido re-
sidual fue eliminado bajo presión reducida (0,1 mm de mercurio) a 55°C.

Rendimiento: 100,8 gramos (99,8%) de un sólido blanco, de punto de fusión: 39-40°C.

20 Análisis:

Encontrado: Sn, 26,00; Cl, 0,01%

Teórico: Sn, 25,84; Cl, 0,00%

La pureza del producto fue de 97%.

EJEMPLO 13 - Preparación de fluoruro de dibutil-ciclohe-
xil-estaño

25
8.5.72.



401712

5 A una disolución de 117,2 gramos (0,33 moles) de cloruro de dibutil-ciclohexil-estaño en 250 cm³ de metanol fue añadida con agitación una disolución de 32,9 gramos (0,35 moles) de KF.2H₂O en 130 cm³ de metanol y 6 cm³ de agua. Se formó casi inmediatamente un precipitado sólido. La suspensión fue agitada a la temperatura ambiente durante una hora, y luego fue filtrada. El material sólido fue lavado con dos porciones de 100 cm³ de metanol seguidas de dos porciones de 150 cm³ de agua destilada, y luego fue secado en una estufa de vacío (50 mm de Hg) a 70°C durante dos horas, después de lo cual el sólido seco fue agitado durante 2,5 horas en agua (1,5 litros) que contenía 10 gotas de agente humectante. El producto fue filtrado y lavado con agua desionizada hasta que quedó libre de cloruros, y luego fue secado bajo presión reducida hasta peso constante.

10 Rendimiento: 105,0 gramos (94%) de sólido blanco, de punto de fusión 270-272°C.

Análisis:

20 Encontrado: Sn, 35,65; F, 5,54%

Teórico: Sn, 35,43; F, 5,67%

EJEMPLO 14 - Preparación de sulfuro de bis(dibutil-ciclohexil-estaño)

25 El sulfuro fue preparado haciendo reaccionar cloruro de dibutil-ciclohexil-estaño con sulfuro sódico.

8.5.72.



401712

dico nonahidratado (2:1,01 de proporción molar) en una mezcla de agua-acetona (5:3 de proporción en volumen), a la temperatura de reflujo, durante 1 hora, seguido de agitación durante toda una noche a la temperatura ambiente. La capa orgánica fue separada, filtrada, y luego concentrada utilizando un evaporador rotatorio bajo presión reducida durante 1 hora a 95°C. El producto era un líquido ($n_D^{25} = 1,5375$) que exhibió el siguiente análisis:

5
10
Encontrado: Sn, 35,81; S, 4,73%
Teórico: Sn, 35,84; S, 4,82%

Una muestra de 10 gramos del sulfuro fue destilada bajo vacío. Se observó cierta descomposición. Punto de ebullición: 196°C/0,03 mm de mercurio; $n_D^{25} = 1,5379$.

15
Análisis: Sn, 35,83; S, 4,72%.

La siguiente sección resume los procedimientos utilizados para preparar diversos haluros, óxidos y un hidróxido de triorganoestaño asimétricos. Por razones de simplificación, los diversos radicales alcohólicos se abrevian como sigue:

Me = metilo
Pr = n-propilo
Bu = n-butilo
Hex = n-hexilo
Cy = ciclohexilo

25
8.5.72.

18 MAR 1972

401712

Oct = n-octilo

5 A menos que se especifique de otro modo, las condiciones de reacción empleadas fueron similares a las descritas en los anteriores ejemplos para los compuestos análogos de ciclohexil-estaño.

Las propiedades físicas y otra información relevante de los cloruros de triorganoestaño asimétricos y de los compuestos tetraorganoestánicos están agrupadas en las Tablas I y II, respectivamente.

10 EJEMPLO 15 - Preparación de cloruro de butil-dimetil-estaño - BuMe_2SnCl

15 A una disolución de trimetil-butil-estaño (88,4 g, 0,4 moles) (preparado por reacción de cloruro de trimetil-estaño con cloruro de butil-magnesio) en 175 cm^3 de pentano seco fue añadida gota a gota, durante un período de 0,5 horas, una disolución de tetracloruro de estaño (104,2 g, 0,4 moles) en 175 cm^3 de pentano seco, manteniendo la temperatura entre 25 y 30°C. Después de completarse la adición, la disolución fue calentada a 20
20 reflujo (39°C) durante 0,25 horas, y luego enfriada a la temperatura ambiente. A la disolución, a 20°C, fue añadida una disolución de 5 cm^3 de ácido clorhídrico acuoso concentrado (HCl) en 200 cm^3 de agua, durante un período de 3 minutos, con agitación vigorosa. La mezcla de dos
25 fases fue trasvasada a un embudo de separación, y la fase

8.5.72.



401712

5 acuosa inferior (que contenía MeSnCl_3) fue retirada. La capa orgánica fue luego lavada con otra porción de 5 cm^3 de HCl acuoso concentrado en 200 cm^3 de agua. La fase orgánica fue secada sobre sulfato magnésico anhidro, y filtrada, después de lo cual fue eliminado el disolvente empleando un evaporador rotatorio. El producto bruto fue filtrado de nuevo.

Rendimiento: 84,2 g (87,3%) de líquido incoloro,

$n_D^{24} = 1,4922$

10 Análisis:

Teórico: Sn, 49,18; Cl, 14,69%

Encontrado: Sn, 48,69; Cl, 14,79%

Ensayo por cromatografía en fase de vapor, CFV: 98,1%.

8.5.72.

401719

401712

TABLA I
 CLORUROS DE TRIORGANOESTANO ASIMÉTRICOS

Ej. No. COMPUESTO	REACTIVO TRIORGANOESTANO TÁNNICO	P. de eb. °C ó f. °C	P. de f. °C	n _D	TEMP. °C	RENDI- MIENTO %	ENSAYO Por CFV. %	ESTANO CALCULADO %	ENCOTRADO %	CIORO CALCULADO %	ENCOTRADO %
15	BuMe ₂ SnCl	---	---	1,4922	24	87	98	49,18	48,69	14,69	14,79
16	Bu ₂ MeSnCl	---	---	1,4889	24	97	97	41,88	41,68	12,51	12,57
17	MeOct ₂ SnCl	---	---	1,4791	24	99	95	30,00	29,84	8,96	8,39
18	Me ₂ OctSnCl	---	---	1,4843	24	96	99	39,90	39,59	11,92	11,64
19	Pr ₂ OctSnCl	88-90	0,02	1,4856	21	54 ¹	99	33,57	33,68	10,03	9,94
20	Me ₂ CySnCl	33-35 ²	---	---	---	89	99	44,39	44,12	13,26	13,04
21	MeCy ₂ SnCl	52-54 ²	---	---	---	97	---	35,38	34,80	10,56	10,50
22	Pr ₂ CySnCl	---	---	1,5142	22	97	99	36,69	36,73	10,69	10,87
23	PrCy ₂ SnCl	33-35 ²	---	---	---	95	---	32,65	32,95	9,75	9,72
24	HexCy ₂ SnCl	---	---	1,5218	24	83	99	29,26	29,41	8,74	8,67
25	Hex ₂ CySnCl	---	---	1,4986	23	97	96	29,12	28,84	8,70	8,39

Notas.

Bu = n-butilo

Me = metilo

Oct = n-octilo

Ø = fenilo

1 = después de la destilación

2 = punto de fusión

e = % del área total debajo de todos los picos

área del pico de producto X 100 %

área total de todos los picos

Pr = n-propilo

Cy = ciclohexilo

He = n-hexilo

401719

TABLA I

CLORUROS DE TRIORGANOESTAÑO ASIMÉTRICOS

Ej. No.	COMUESTO	REACTIVO TE TRAORGANOESTÁNNICO	P. de eb. °C ó	P. de f. °C	n_D	TEMP. °C	RENDIMIENTO %
15	BuMe ₂ SnCl	BuMe ₃ Sn	---	---	1,4922	24	87
16	Bu ₂ MeSnCl	Bu ₂ Me ₂ Sn	---	---	1,4889	24	97
17	MeOct ₂ SnCl	Me ₂ Oct ₂ Sn	---	---	1,4791	24	99
18	Me ₂ OctSnCl	Me ₃ OctSn	---	---	1,4843	24	96
19	Pr ₂ OctSnCl	Pr ₃ OctSn	88-90	0,02	1,4856	21	54 ¹
20	Me ₂ CySnCl	Me ₃ CySn	33-35 ²	---	---	---	89
21	MeCy ₂ SnCl	Me ₂ CySn	52-54 ²	---	---	---	97
22	Pr ₂ CySnCl	Pr ₃ CySn	---	---	1,5142	22	97
23	PrCy ₂ SnCl	Pr ₂ Cy ₂ Sn	33-35 ²	---	---	---	95
24	HexCy ₂ SnCl	Hex ₂ Cy ₂ Sn	---	---	1,5218	24	83
25	Hex ₂ CySnCl	Hex ₃ CySn	---	---	1,4986	23	97

Notas

Bu = n-butilo

Me = metilo

Oct = n-octilo

Ø = fenilo

1 = después de la destilación

2 = punto de fusión

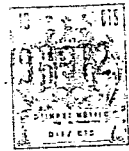
e = % del área total debajo de todos los picos

$$\frac{\text{área del pico de producto} \times 100 \%}{\text{área total de todos los picos}}$$

Pr = n-propilo

Cy = ciclohexilo

He = n-hexilo



401712

I

ISOMETRICOS

TEMP. °C	RENDI- MIENTO %	ENSAYO por GFV *	ESTAÑO		CIORO	
			CALCULADO %	ENCONTRADO %	CALCULADO %	ENCONTRADO %
24	87	98	49,18	48,69	14,69	14,79
24	97	97	41,88	41,68	12,51	12,57
24	99	95	30,00	29,84	8,96	8,39
24	96	99	39,90	39,59	11,92	11,64
21	54 ¹	99	33,57	33,68	10,03	9,94
--	89	99	44,39	44,12	13,26	13,04
--	97	--	35,38	34,80	10,56	10,50
22	97	99	36,69	36,73	10,69	10,87
--	95	--	32,65	32,95	9,75	9,72
24	83	99	29,26	29,41	8,74	8,67
23	97	96	29,12	28,84	8,70	8,39

401712

401712

TABLA II

COMPUESTOS TETRAORGANOESTANICOS ARITMETICOS

Ed. No.	COMPUESTO	REACTIVO ORGANOE- STANICO	REACTIVO DE GRIGNARD	P. de eb. °C	Presión mm Hg	n _D ²⁰	RENDI- MIENTO %	% de ESTAÑO CALCULADO	ENCONTRADO	ENSAYO por CFV, %
15	BuMe ₃ Sn	Me ₃ SnCl	BuMgCl	150-2	760	1,4558	54	--	--	--
16	Bu ₂ Me ₂ Sn	Bu ₂ SnCl ₂	MeMgCl	77-88	4,3-4,5	---	---	45,13	45,23	--
17	Me ₂ Oct ₂ Sn	Oct ₂ SnCl ₂	MeMgCl	--	---	1,4656	97	31,64	31,41	98
18	Me ₃ OctSn	OctSnCl ₃	MeMgCl	--	---	1,4595	95	42,85	42,24	96
19	Pr ₃ OctSn	Pr ₃ SnCl	OctMgCl	93-97	0,04	1,4705	90	32,86	33,06	99
20	Me ₃ CySn	Me ₃ SnCl	CyMgCl	33-40	0,2-0,07	1,4900	86	48,07	47,27	98
21	Me ₂ Cy ₂ Sn	Me ₂ SnCl ₂	CyMgCl	89-91	0,15	1,5148	85	37,68	37,21	98
22	Pr ₃ CySn	Pr ₃ SnCl	CyMgCl	78-83	0,02	1,4939	94	35,85	35,90	99
23	Pr ₂ Cy ₂ Sn	Pr ₂ SnCl ₂	CyMgCl	118-125	0,01	1,5145 ²	76	31,98	32,15	100
24	Hex ₂ Cy ₂ Sn	Hex ₂ SnCl ₂	CyMgCl	176-80	0,01	1,5016 ³	82	26,07	25,47	97
25	Hex ₃ CySn	Hex ₃ SnCl	CyMgCl	---	---	1,4828 ²	95	25,95	25,45	94

1) punto de fusión

2) a 23°

3) a 21°

4) % de área

401712

TABLA II
COMPUESTOS TETRAORGANOESTANNICOS ASIMETRICOS

<u>EJ. No</u>	<u>COMPUESTO</u>	<u>REACTIVO ORGANOESTANNICO</u>	<u>REACTIVO DE GRIGNARD</u>	<u>P. de eb. °C</u>	<u>Presión mm Hg</u>	<u>n²²_D</u>
15	BuMe ₃ Sn	Me ₃ SnCl	BuMgCl	150-2	760	1,4558
16	Bu ₂ Me ₂ Sn	Bu ₂ SnCl ₂	MeMgCl	77-88	4,3-4,5	--
17	Me ₂ Oct ₂ Sn	Oct ₂ SnCl ₂	MeMgCl	--	--	1,4656
18	Me ₃ OctSn	OctSnCl ₃	MeMgCl	--	--	1,4595
19	Pr ₃ OctSn	Pr ₃ SnCl	OctMgCl	93-97	0,04	1,4705
20	Me ₃ CySn	Me ₃ SnCl	CyMgCl	33-40	0,2-0,07	1,4900
21	Me ₂ Cy ₂ Sn	Me ₂ SnCl ₂	CyMgCl	89-91	0,15	1,5148
22	Pr ₃ CySn	Pr ₃ SnCl	CyMgCl	78-83	0,02	1,4939
23	Pr ₂ Cy ₂ Sn	Pr ₂ SnCl ₂	CyMgCl	118-125	0,01	1,5145 ²
24	Hex ₂ Cy ₂ Sn	Hex ₂ SnCl ₂	CyMgCl	176-80	0,01	1,5016 ³
25	Hex ₃ CySn	Hex ₃ SnCl	CyMgCl	--	--	1,4828 ²

1) punto de fusión

2) a 23°

3) a 21°

4) % de área



401712

I

METRICOS

Presión m Hg	n ²² D	RENDI- MIENTO %	% de ESTAÑO		ENSAYO por CFV, %
			CALCULADO	ENCONTRADO	
0	1,4558	54	--	--	--
3-4,5	--	--	45,13	45,23	--
.	1,4656	97	31,64	31,41	98
.	1,4595	95	42,85	42,24	96
04	1,4705	90	32,86	33,06	99
2-0,07	1,4900	88	48,07	47,27	98
15	1,5148	85	37,68	37,21	98
02	1,4939	94	35,85	35,90	99
01	1,5145 ²	76	31,98	32,15	100
01	1,5016 ³	82	26,07	25,47	97
-	1,4828 ²	95	25,95	25,45	94



401712

EJEMPLO 16 - Preparación de cloruro de dibutil-metil-estaño $Bu_2MeSnCl$

Este compuesto fue preparado de una manera similar a la descrita para el cloruro de butil-dimetil-estaño. A una disolución de 197,5 g (0,75 moles) de dimetil-dibutil-estaño en 375 cm^3 de pentano fue añadida, gota a gota durante 1 hora, una disolución de 195,5 g (0,75 moles) de tetracloruro de estaño, $SnCl_4$, en 375 cm^3 de pentano, manteniendo la temperatura a 25-30°C. La mezcla de reacción fue luego calentada a la temperatura de reflujo durante 0,25 horas, y luego enfriada a la temperatura ambiente. La mezcla fue extraída dos veces con 10 ml de HCl acuoso concentrado en 400 cm^3 de agua (para eliminar $MeSnCl_3$), y la fase orgánica fue secada sobre sulfato de magnesio anhidro. Después de la filtración y de la eliminación del disolvente, el producto fue obtenido como un líquido incoloro.

Rendimiento: 205,5 g (96,7%), $n_D^{24} = 1,4889$

Análisis:

20 Teórico : Sn, 41,88; Cl, 12,51%

Encontrado : Sn, 41,68; Cl, 12,57%

Ensayo por CFV (Cromatografía en fase de vapor): 26,6%

EJEMPLO 17 - Preparación de cloruro de metil-dioctil-estaño $MeOct_2SnCl$

25
8.5.72. A una disolución de 131 g (0,35 moles) de

401712



diocetil-dimetil-estaño (preparado por la reacción de di-
cloruro de dioctil-estaño con cloruro de metil-magnesio)
en 250 cm³ de pentano fue añadida una disolución de te-
tracloruro de estaño (91,2 g, 0,35 moles) en 250 cm³ de
5 pentano, durante un período de 1 hora, manteniendo la
temperatura entre 25 y 31°C. Una vez finalizada la adi-
ción, la mezcla de reacción fue calentada a reflujo du-
rante 0,25 horas y luego enfriada a temperatura ambiente.
Una disolución de 5 cm³ de ácido clorhídrico acuoso con-
10 centrado en 150 cm³ de agua fue añadida a la mezcla de
reacción, que fue agitada vigorosamente durante cinco mi-
nutos. La mezcla de dos fases fue trasvasada a un embudo
de separación y se retiró la fase acuosa del fondo. La
fase orgánica fue extraída de nuevo con una disolución
15 de 5 ml de HCl acuoso concentrado en 150 cm³ de agua. La
capa orgánica fue secada sobre sulfato de magnesio anhi-
dro, después de lo cual fue eliminado el disolvente.
Rendimiento: 136,5 g (98,6%) de líquido incoloro

$$n_D^{24} = 1,4791$$

20 Análisis:

Teórico : Sn, 30,00; Cl, 8,96%

Encontrado : Sn, 29,84; Cl, 8,39%

Ensayo por CFV: 95,0%

EJEMPLO 18 - Preparación de cloruro de dimetil-octil-es-
25 taño - Me₂OctSnCl



401712

5 A una disolución de 69,3 g (0,25 moles) de octil-trimetil-estaño (preparado por la reacción de cloruro de trimetil-estaño con cloruro de octil-magnesio) en 125 cm³ de pentano, fue añadida una disolución de tetracloruro de estaño (65,1 g) en 125 ml de pentano durante un período de 0,5 horas, manteniendo la temperatura entre 25 y 30°C. La disolución fue calentada a la temperatura de reflujo durante 0,25 horas después que la adición estuvo terminada; luego fue enfriada a temperatura ambiente.

10

A la mezcla de reacción fue añadida luego una disolución de 2,5 ml de HCl acuoso concentrado en 125 cm³ de agua, y la agitación vigorosa fue continuada durante cinco minutos. La mezcla de dos fases fue luego trasvasada a un embudo de separación y se retiró la capa acuosa del fondo. La capa orgánica fue extraída nuevamente con HCl acuoso, después de lo cual fue secada y se eliminó el disolvente.

15

Rendimiento: 71,5 g (96,1%) de líquido incoloro,

20 $n_D^{24} = 1,4843$

Análisis:

Teórico : Sn, 39,90; Cl, 11,92%

Encontrado : Sn, 39,59; Cl, 11,64%

Ensayo por CFV: 98,5%

8.5.72.

401712



EJEMPLO 19 - Preparación de cloruro de di-n-propil-
-octil-estaño $\text{Pr}_2\text{OctSnCl}$

A una disolución de 90,3 g (0,25 moles) de tri-n-propil-octil-estaño (preparado por la reacción de cloruro de tripropil-estaño con cloruro de octil-magnesio) en 187,5 cm³ de pentano fue añadida lentamente, durante 0,5 horas, una disolución de 65,3 g de tetracloruro de estaño en 187,5 cm³ de pentano, manteniendo la temperatura entre 14^o y 15^oC.

Después de la adición, la mezcla de reacción fue agitada durante una media hora adicional. Luego fue añadida a la disolución una mezcla de 55 cm³ de HCl acuoso concentrado, 187,5 cm³ de agua y 200 cm³ de pentano, con agitación vigorosa. La mezcla de reacción fue transferida a continuación a un embudo de separación y se retiró la capa acuosa inferior. La capa orgánica fue lavada con una disolución de 5 cm³ de HCl acuoso concentrado en 187,5 cm³ de agua, y luego fue secada sobre sulfato de magnesio. El producto bruto fue aislado por eliminación del disolvente.

Rendimiento: 84,0 g.

La cromatografía en fase de vapor indicó que el producto bruto constaba de 79,6% cloruro de dipropil-octil-estaño, 3,6% de tripropil-octil-estaño sin reaccionar y 16,8% de constituyentes de bajo punto de ebullición.

401712

18 MAY 1972



El material bruto (80,0 g) junto con 9,0 g de una preparación previa fueron destilados fraccionalmente bajo presión reducida empleando una columna de Vigreux. Se obtuvieron 53,3 g de una fracción media, p. de eb. = 88-90°C a 0,02 mm Hg; $n_D^{24} = 1,4856$.
5 Rendimiento: (ajustado) ~ 54%

Análisis:

Teórico: Sn, 33,57; Cl, 10,03%

Encontrado: Sn, 33,68; Cl, 9,94%

10 Ensayo por CFV: 98,8%

EJEMPLO 20 - Preparación de cloruro de dimetil-ciclohexil-estaño $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SnCl}$

A una disolución de trimetil-ciclohexil-estaño (123,5 g, 0,5 moles) (preparado por la reacción de cloruro de trimetil-estaño con cloruro de ciclohexil-magnesio) en 300 cm^3 de pentano fue añadida gota a gota una disolución de tetracloruro de estaño (130,3 g, 0,5 moles) durante un período de 40 minutos, manteniendo entretanto la temperatura entre 25-30°C. Después que la adición fue completada, la disolución fue calentada a la temperatura de reflujo (40°C) durante 0,25 horas, y luego enfriada a temperatura ambiente. La disolución fue extraída dos veces con una disolución de 9 cm^3 de HCl acuoso concentrado en 340 cm^3 de agua, para eliminar el tricloruro de metil-estaño. La capa orgánica fue separada, secada so-
15
20
25
8.5.72.

1838



401712

bre sulfato de magnesio anhidro y liberada de disolvente. El producto fue un sólido cristalino, blanco, (p. de f. = 33-50°C), que pesó 118,3 g (89% de rendimiento).

Análisis:

5 Teórico: Sn, 44,39; Cl, 13,26%
Encontrado: Sn, 44,12; Cl, 13,04%
Ensayo por CFV: 99,2%.

EJEMPLO 21 - Preparación de cloruro de metil-diciclohexil-estaño $MeCy_2SnCl$

10 Este compuesto fue preparado de manera semejante al cloruro de dimetil-ciclohexil-estaño (Ejemplo 20) a partir de dimetil-diciclohexil-estaño y de tetracloruro de estaño, en una proporción molar de 1:1, utilizando pentano como disolvente. El producto fue un sólido blanco de p. de f. = 52-54°C.

Rendimiento: 97%

Análisis:

Teórico: Sn, 35,38; Cl, 10,56%
Encontrado: Sn, 34,80; Cl, 10,50%

20 EJEMPLO 22 - Preparación de cloruro de di-n-propil-ciclohexil-estaño $Pr_2CySnCl$

25 Este compuesto fue preparado utilizando el método empleado para preparar los anteriores compuestos a partir de tripropil-ciclohexil-estaño y de tetracloruro de estaño, en una proporción molar de 1:1, utilizando pen
8.5.72.



401712

tano como disolvente. El producto fue un líquido incoloro, $n_D^{22} = 1,5142$.

Rendimiento: 97%.

Análisis:

5 Teórico: Sn, 36,69; Cl, 10,69%

Encontrado: Sn, 36,73; Cl, 10,87%

Ensayo por CFV: 99,2%

EJEMPLO 23 - Preparación de cloruro de n-propil-diciclohexil-estaño $PrC_3H_7_2SnCl$

10 Este compuesto fue preparado como anteriormente a partir de dipropil-diciclohexil-estaño y de tetracloruro de estaño, en una proporción molar de 1:1, empleando pentano como disolvente. El producto fue un sólido blanco, cristalino, p. de f. 33-35°C.

15 Rendimiento: 95%

Análisis:

Teórico: Sn, 32,65; Cl, 9,75%

Encontrado: Sn, 32,95; Cl, 9,72%

EJEMPLO 24 - Preparación de cloruro de n-hexil-diciclohexil-estaño $HexC_6H_{13}_2SnCl$

20 Este compuesto fue preparado a partir de di-n-hexil-diciclohexil-estaño y tetracloruro de estaño en una proporción molar de 1:1 en pentano. La adición requirió 0,5 horas, después de lo cual la disolución fue calentada a reflujo durante 35 minutos. El producto fue

25
8.5.72.



401712

un líquido incoloro, $n_D^{24} = 1,5218$.

Análisis:

Teórico: Sn, 29,26; Cl, 8,74%

Encontrado: Sn, 29,41; Cl, 8,67%

5 Ensayo por CFV: 99,1%

EJEMPLO 25 - Preparación de cloruro de di-n-hexil-ciclohexil-estaño $\text{Hex}_2\text{CySnCl}$

Este compuesto fue preparado empleando el método anterior descrito para el $\text{HexCy}_2\text{SnCl}$, a partir de tri-n-hexil-ciclohexil-estaño y de tetracloruro de estaño en una proporción molar de 1:1, en pentano. El producto fue un líquido amarillo, $n_D^{23} = 1,4986$.

Rendimiento: 97%

Análisis:

15 Teórico: Sn, 29,12; Cl, 8,70%

Encontrado: Sn, 28,84; Cl, 8,39%

Ensayo por CFV: 95,7%.

EJEMPLO 26 - Preparación de óxido de bis(dibutil-metil-estaño) $(\text{Bu}_2\text{MeSn})_2\text{O}$

20 A una disolución de 16,8 g (0,42 moles) de hidróxido sódico en una mezcla de metanol (300 cm^3) y agua (50 cm^3) fueron añadidos 99,2 g (0,35 moles) de cloruro de dibutil-metil-estaño, y la mezcla se calentó a la temperatura de reflujo (80°C) durante 0,5 horas.

25 La mezcla fue enfriada luego a 40°C , en cuyo momento
8.5.72.



401712

fueron añadidos 600 cm³ de agua con agitación. La mezcla fue trasvasada a un embudo de separación y se añadieron 400 cm³ de éter. La fase orgánica (que contenía sólidos en suspensión) fue separada y filtrada, produciendo 1,24 g de un sólido blanco de p. de f. 360°C. La capa orgánica fue secada sobre sulfato de magnesio anhidro, después de lo cual el disolvente fue eliminado empleando un evaporador rotatorio. El producto fue un líquido incoloro: 84,8 g (95% de rendimiento), $n_D^{23,6} = 1,4836$.

10 Análisis:

Teórico: Sn, 46,37; Cl, 0,0%

Calculado: Sn, 45,80; Cl, 0,04%

Ensayo por valoración potenciométrica: 93,4%

Ensayo por CFV: 96,7%

15 EJEMPLO 27 - Preparación de óxido de bis(metil-dioctil-estaño) (MeOct₂Sn)₂O

Este compuesto fue preparado como se describió anteriormente a partir de cloruro de metil-dioctil-estaño con un rendimiento de 90%. El producto fue un líquido incoloro, $n_D^{22,5} = 1,4789$, el cual durante un período de varios días se convirtió en un semi-sólido.

20 Análisis:

Teórico: Sn, 32,24; Cl, 0,0%

Encontrado: Sn, 32,03; Cl, 0,09%

Ensayo por valoración potenciométrica: 96%.

25.
8.5.72.

18



401712

EJEMPLO 28 - Preparación de hidróxido de dimetil-ciclohexil-estaño Me_2CySnOH

5 Este compuesto fue preparado empleando el método descrito en el Ejemplo 27, a partir de cloruro de dimetil-ciclohexil-estaño por hidrólisis alcalina (20% de exceso molar de hidróxido sódico; 1 hora de reflujo). El producto fue un sólido blanco, de p. de f. = 74-76°C. Rendimiento: 78,5%.

Análisis:

10 Teórico: Sn, 47,68%; Cl, 0,0%
Encontrado: Sn, 47,28%; Cl, 0,03%

Ensayo por valoración potenciométrica: 97,9%.

15 Este producto resultó ser estable a la temperatura ambiente, pero se deshidrató fácilmente formando el óxido bajo la influencia de calor y de presión reducida.

ACTIVIDAD BIOLÓGICA DE LOS DERIVADOS DE ORGANOESTAÑO

ASIMÉTRICOS

20 Los nuevos compuestos de los ejemplos anteriores pueden ser aplicados a tierras o plantas, por una variedad de medios. Las formulaciones adecuadas para la aplicación a tierras o plantas incluyen agentes extendedores líquidos, tales como disolventes o diluyentes en los cuales los nuevos compuestos activos de este invento
25
8.5.72.

18 MAR 1970



401712

5 son disueltos o suspendidos; agentes humectantes o emulsionantes que contribuyen a la formación de dispersiones uniformes de la disolución del ingrediente activo en el agente extendedor, y, opcionalmente, un agente adhesivo o un agente dispersante que mejora el contacto de los nuevos compuestos de esta invención con las superficies de tierras y plantas, u otras superficies a ser protegidas.

10 Los nuevos compuestos de esta invención no necesitan que sean disueltos en el agente extendedor, sino que pueden ser simplemente dispersados o suspendidos en el agente extendedor como una suspensión o emulsión. Los nuevos compuestos de esta invención pueden ser disueltos primeramente en un disolvente orgánico apropiado, y luego se incorpora la disolución orgánica del ingrediente activo en agua o en un agente extendedor acuoso en forma de una dispersión heterogénea. Como ejemplos de algún disolvente orgánico apropiado para el uso como agente extendedor se incluyen: hexano, benceno, tolueno, acetona, ciclohexanona, metil-etil-cetona, isopropanol, butanodiol, metanol, diacetón-alcohol, xileno, dioxano, 20 éter isopropílico, dicloruro de etileno, tetracloroetano, naftaleno hidrogenado, nafta disolvente, fracciones de petróleo, tales como queroseno, y similares.

25
8.5.72.

Los agentes extendedores sólidos, en forma



401712

de sólidos en partículas, son muy útiles en la práctica de la presente invención. Al emplear este tipo de agente extendedor, el ingrediente activo es o bien absorbido o bien dispersado sobre o en el material sólido finamente

5 dividido. Preferentemente, los agentes extendedores sólidos no son higroscópicos, sino que son materiales que hacen que las formulaciones estén permanentemente secas y fluyan libremente. Entre los agentes extendedores sólidos adecuados se encuentran las arcillas naturales, ta-

10 les como los caolines, las bentonitas y las atapulgitas; otros minerales tales como talco, pirofilita, cuarzo, tierra de diatomeas, tierra de batán, creta, fosfato mineral, caolín, kieselguhr, ceniza volcánica, sal común; minerales modificados químicamente, tales como bentoni-

15 ta lavada con ácido, fosfato cálcico precipitado, carbo nato cálcico, magnesia calcinada, sílice coloidal; y otros materiales sólidos tales como corcho pulverizado, madera pulverizada y cáscaras de pacanas o de nueces pulverizadas. Estos materiales son empleados en forma fina-

20 mente dividida, con un margen aproximado de diámetro de partículas de 0,841 mm - 0,373 mm o de diámetro inferior. Los concentrados sólidos en partículas de las formula-

25 ciones son aplicados a la tierra por mezcla, en el momento de aplicación, con un material de vehículo sólido en forma de partículas.

8.5.72.



401712

Si se desea, los nuevos compuestos de esta invención pueden ser aplicados en un polvo humectable em-
pleando un material de vehículo líquido. Cuando se em-
plean por este método, se añade un agente humectante o
5 un agente tensioactivo a una formulación de concentrado
para hacer que el agente extendedor sólido en partículas
sea humectable por agua, a fin de obtener una dispersión
o suspensión acuosa estable para utilizar como un aero-
sol. También el agente extendedor aplicado como un polvo
10 humectable es empleado en forma muy finamente dividida,
preferentemente de un diámetro de partículas pequeño de
0,149 mm o inferior. Los agentes tensioactivos para hume-
decer, emulsionar o dispersar, sirven para proporcionar
una dispersión uniforme de los nuevos compuestos de esta
15 invención de tipos líquidos y sólidos, pueden ser de ti-
po aniónico o catiónico, o no iónico, incluso mezclas
de ellos. Agentes tensioactivos adecuados son los agen-
tes tensioactivos orgánicos capaces de disminuir la ten-
sión superficial del agua, e incluyen los jabones conven-
20 cionales, tales como las sales solubles en agua de áci-
dos carboxílicos de cadena larga; los jabones amínicos,
tales como las sales amínicas de ácidos carboxílicos de
cadena larga; los aceites animales, vegetales y minera-
les sulfonados; las sales cuaternarias de ácidos de pe-
25 so molecular elevado; los jabones de colofonia, tales

8.5.72.



401712

5 como las sales del ácido abiético; las sales de ácido sulfúrico de compuestos orgánicos de elevado peso molecular; los jabones alginicos; óxido de etileno condensado con ácidos grasos, alcohol-fenoles y mercaptanos; y otras formulaciones simples y poliméricas que tienen ambas funciones, las hidrófilas e hidrófobas.

10 Las formulaciones concentradas que contienen los nuevos compuestos de esta invención deben contener a los nuevos compuestos activos y a los agentes tensioactivos en mayores concentraciones que las formulaciones tóxicas aplicadas en el campo, de modo que después de dilución con un vehículo sólido o líquido las formulaciones resultantes contendrán proporciones óptimas de los nuevos compuestos activos y del agente tensioactivo.

15 Las formulaciones deberán ser tales como para obtener distribuciones uniformes y para mantener los nuevos compuestos activos, a fin de promover una rápida asimilación por las plantas.

20 El empleo de un agente tensioactivo puede ser necesario al preparar una formulación de concentrado líquido, a fin de obtener una concentración suficientemente elevada de los nuevos compuestos de esta invención. El agente extendedor líquido debe ser seleccionado no sólo sobre la base de la cantidad del nuevo compuesto de esta invención, sino también sobre la base de esta di

25 8.5.72.



401712

5 solución y temperatura de la formulación total. Así, en algunas formulaciones, una combinación particular de disolventes proporciona temperaturas de disolvente suficientemente bajas pero la cantidad del nuevo compuesto, disuelta o dispersada en la mezcla, es insuficiente, y debe ser seleccionado un adecuado agente tensioactivo de manera que el nuevo compuesto pueda ser dispersado en la formulación. Preferentemente una formulación de concentrado tiene una temperatura de disolución inferior a 0°C, aunque se pueden emplear formulaciones que tengan temperaturas de disolución más elevadas.

10 La concentración de los nuevos compuestos de esta invención en una formulación de concentrado sólido en partículas o en polvo puede variar en amplios márgenes, dependiendo de la naturaleza del agente extendedor sólido. Ha de observarse que los agentes tensioactivos no son usualmente requeridos en una formulación de concentrado en polvo, aunque ellos pueden ser utilizados si se desea. Sin embargo, si una formulación de concentrado en polvo tiene que ser aplicada como un polvo humectable, debe añadirse un agente tensioactivo a la formulación de concentrado. Ordinariamente, la cantidad de agente tensioactivo estará en la cantidad de 0,1%-15% en peso de la formulación.

25
8.5.72.

El material de vehículo utilizado para



401712

la distribución uniforme de los nuevos compuestos de esta invención empleados como pesticidas puede ser o bien un líquido o bien un sólido en forma de partículas. Los agentes extendedores líquidos o sólidos utilizados para preparar formulaciones de concentrados pueden ser empleados también como vehículo. Sin embargo, el empleo de materiales de formulaciones de concentrados como vehículo puede no ser económico. El agua es el vehículo líquido preferido, para usar tanto con las formulaciones de concentrados líquidos como con las de concentrados de polvo humectable. Entre los vehículos sólidos en partículas adecuados están incluidos los agentes extendedores en partículas indicados anteriormente, así como fertilizantes sólidos, tales como nitrato amónico, urea, superfosfatos, lo mismo que otros materiales en los que las plantas pueden arraigar y crecer, tales como fertilizante orgánico refinado ("composte"), arena y humus. Las formulaciones de concentrados líquidos y en polvo que contienen el nuevo compuesto de esta invención pueden contener también otros aditamentos, tales como fertilizantes y pesticidas. Estos aditamentos pueden ser utilizados como materiales de vehículo, o en combinación con ellos.

Las formulaciones que contienen los nuevos compuestos de esta invención pueden ser aplicados a plantas de una manera convencional. Así, las formulaciones

25
8.5.72.



401712

nes líquidas y en polvo pueden ser aplicadas al follaje de plantas en crecimiento mediante el uso de pulverizadores con motor, de pulverizadores de brocha o manuales, y de otros espolvoreadores-pulverizadores. Las formulaciones que contienen los nuevos compuestos de esta invención pueden ser aplicados como polvo desde aviones.

PROCEDIMIENTO DE ENSAYO

1. General.

Los compuestos triorganoestánicos mezclados de esta invención fueron incorporados en formulaciones pulverizables disolviéndolos o dispersándolos primeramente en una mezcla de acetona/agua, con una proporción en peso de 90/10, que contenía un agente tensioactivo no iónico. Las resultantes disoluciones o dispersiones de partida fueron diluidas con una mezcla de agua-agente tensioactivo para obtener la concentración deseada de compuesto de estaño, manteniendo al mismo tiempo la concentración de agente tensioactivo en 100 partes por millón (ppm). Las muestras que resultaron ser difíciles de emulsionar fueron homogeneizadas empleando un mezclador de coloides o un homogeneizador de tejidos.

2. Evaluación de la eficacia de los compuestos triorganoestánicos mezclados contra organismos específicos.

8.5.72.



401712

Se valoró la eficacia de diversos compuestos de triorganoestaño de esta invención como fungicidas, insecticidas y herbicidas, y los resultados se resumieron en las Tablas III, IV y V. Se emplearon las siguientes muestras de ensayo.

5

Hongos: mildiu pulverulento de judías, tizón de judías, mancha de hojas de arroz (helminthosporium).

Insectos: Afido de melocotón verde, áfido de judía negra, ácaro de doble mancha, escarabajo de judía mejicana, larva de noctua meridional.

10

Malas hierbas: Maravilla, Zinnia, Mostaza, Mijo de cola de zorro.

3. Procedimientos de evaluación específica.

15

A. Mildiu pulverulento de judía

Plantas de judías verdes, tiernas, con hojas primarias totalmente desarrolladas, son inoculadas con esporas del hongo mildiu pulverulento (erysiphe polygona) 48 horas antes de las aplicaciones de los compuestos químicos de ensayo. Los productos químicos son aplicados, en las concentraciones indicadas en las tablas siguientes, colocando las plantas sobre una mesa rotatoria volteadora y pulverizándolas con la formulación química de ensayo. Cuando el depósito de pulverización se seca, las plantas son colocadas en un invernadero.

20

25

8.5.72.



401712

ro durante un período entre 7 y 10 días, en cuyo tiempo se evalúa la cantidad de mildiu sobre las hojas primarias. Plantas no tratadas con pesticidas químicos sirven como testigos.

5 B. Tizón de judía

Plantas de judías pintas con hojas primarias totalmente desarrolladas son inoculadas con esporas del hongo tizón de judía (uromyces phaseoli) e incubadas durante 24 horas. Luego se aplican los productos químicos y se evalúan las plantas empleando el procedimiento especificado para el mildiu pulverulento de judía.

10

C. Mancha de hojas de arroz (helminthosporium)

Plantas de arroz son sometidas a pulverización con formulaciones que contienen el compuesto de triorganoestaño, tal como se describió en la Sección A precedente. Tan pronto como la pulverización se ha secado, las plantas son inoculadas con una suspensión de esporas de helminthosporium y colocadas en una cámara de incubación durante 24 horas, después de lo cual son sacadas y mantenidas hasta que se hayan desarrollado lesiones. Plantas no tratadas con pesticidas químicos sirvieron como testigos.

15

20

D. Afido de melocotón verde o de judía negra

1. Aplicación por contacto.

25
8.5.72.

Una planta de berro en tiesto infestada



401712

con el áfido es colocada sobre una mesa giratoria y espolvoreada con la formulación química de ensayo en la concentración especificada. Después de 24 horas, se evalúa el grado de represión.

5 2. Aplicación al sistema vital o sistémica.

Una planta infestada es tratada aplicando 20 cm³ de la formulación química de ensayo a la tierra que rodea a la planta, y es evaluada según se describe en la parte 1.

10 E. Acaro de doble mancha (Tetranychus telarius)

Los procedimientos de evaluación fueron idénticos a los D-1 y D-2 anteriores, con la excepción de que el período de tiempo entre el tratamiento y la evaluación es de 7 días.

15 F. Escarabajo de judía mejicana

Hojas de judías son sumergidas en una formulación del producto químico de ensayo y dejadas secar. Hojas tratadas individualmente son colocadas en cubetas de Petri y cinco larvas de escarabajo de judía (Epilachna varivestis) son introducidas en cada una de dos cubetas separadas. Tres días más tarde se hacen observaciones respecto al número de individuos muertos y que repelían la alimentación.



401712

G. Larva de noctua meridional (Prodenia eridonia)

El procedimiento de evaluación es idéntico al F anterior.

H. Actividad herbicida

5 Las plantas son sometidas a pulverización con formulaciones de los compuestos de triorganoestaños cuando han aparecido las primeras hojas verdaderas. Las respuestas son evaluadas de 12 a 16 días después del tratamiento, y los resultados son resumidos en la Tabla V.

10 La concentración de compuesto de triorganoestaño está expresada en kilogramos por hectárea, y aparece entre paréntesis debajo de la evaluación de eficacia, expresada en grado de daño a la planta.

15

100 = plantas muertas
70 - 90 = daño intenso
40 - 60 = daño moderado
10 - 30 = daño ligero
0 - 9 = ningún daño

8.5.72.

401712

401712

TABLA III

PORCENTAJE DE EFICACIA DE COMPUESTOS DE TRICHOANTOESTANO
ASIMÉTRICOS EN COMBATIR HONGOS E INSECTOS

COMPUESTO	MILIÓN DE JUDIA	TIZON DE JUDIA	HELMINTHOSPORIUM	AFIDO DE MELO- COTON VERDE	AFIDO DE JU- DIA NEGRA	ACARO DE DOS MANCHAS (adulto/ninfa)
Bu ₂ GySnCl	90-100 (20)			80 ³ (250)	100 ^{3,2} (250)	100/100 (250)
BuMe ₂ SnCl	80 (100)	50 ² (20)	50 ² (200)	100 ⁴ (250)	70 ^{3,2} (250)	100/100 (250)
Bu ₂ MeSnCl	80 (100)	50 ² (20)	40 ² (200)	60 ⁴ (250)	100 ^{4,2} (250)	100/100 (250)
MeOct ₂ SnCl	80 (100)	50 ² (20)	80 (200)	40 ⁴ (250)	40 ^{3,2} (250)	90/30 (50)
MeOctSnCl	70 (20)		80 (200)	100 ³ (250)	100 ³ (250)	100/100 (250)
Testigo(no tratado)	0	0	20	20	0	0

1. Los números entre paréntesis indican partes por millón del compuesto de estaño aplicado, basado en el peso total de la formulación de tratamiento.

2. Promedio de dos ensayos.

3. Formulación de tratamiento pulverizada sobre la planta.

4. Formulación de tratamiento aplicada a la tierra.

5. Plantas de berros utilizadas como hospedantes.

6. Plantas de judías como hospedantes.

401712

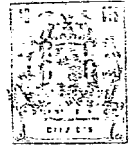
TABLA III

PORCENTAJE DE EFICACIA DE COMPUESTOS DE TRITORGANOESTAÑO
ASIMETRICOS EN COMBATIR HONGOS E INSECTOS

COMPUESTO	MILDIU DE JUDIA	TIZON DE JUDIA		HELMINTHOSPORIUM		AFIDO I COTON V	
Bu ₂ CySnCl	90-100 (20)					80 ³ (250)	
BuMe ₂ SnCl	80 (100)	50 ² (20)	80 (200)	70 (50)	50 ² (200)	100 ³ (250)	
Bu ₂ MeSnCl	80 (100)	50 ² (20)	50 (200)		40 ² (200)	100 ³ (250)	
MeOct ₂ SnCl	80 (100)	30 ² (20)	60 (200)		80 (200)	50 ² (50)	100 ³ (250)
MeOctSnCl	70 (20)				80 (200)	40 ² (50)	100 ³ (250)
Testigo(no tratado)	0		0			20	2

1. Los números entre paréntesis indican partes por millón del compuesto de estaño aplicado, basado en el peso total de la formulación de tratamiento.
2. Promedio de dos ensayos.
3. Formulación de tratamiento pulverizada sobre la planta.
4. Formulación de tratamiento aplicada a la tierra.
5. Plantas de berros utilizadas como hospedantes.
6. Plantas de judías como hospedantes.

8.5.72.



401712

III

TRJORGANOESTIÑO

OS

IOSPORIUM	AFIDO DE MELO- COTON VERDE		AFIDO DE JU- DIA NEGRA		AGARO DE DOS MANCHAS (adulto/ninfa) 2,3,6	
		80 ³ (250)	40 ⁴ (250)	100 ^{3,2} (250)		100/100 (250)
	100 ³ (250)	100 ⁴ (250)	70 ^{3,2} (250)	100 ^{4,2} (250)		
	100 ³ (250)	60 ⁴ (250)			100/100 (250)	
50 ² (50)	100 ³ (250)	40 ⁴ (250)	40 ^{3,2} (250)		100/100 (250)	90/30 (50)
40 ² (50)	100 ³ (250)		100 ³ (250)		100/100 (250)	50/10 (50)
	20		0			0

millón del

total de la

planta.

8.5.72.

TABLA IV
EFICACIA DE COMPUESTOS DE TRIORGANOESTAÑO ASIMÉTRICOS PARA MATAR Y REPRIMITR LA ALIMENTACIÓN DE INSECTOS

COMPUESTO	ESCARABAJOS DE JUDIA MEXICANA		LARVA DE NOCTUA MERIDIONAL	
	% Muertos	% Alimentación	% Muertos	% Alimentación
Bu ₂ CySnCl	60 (250)	40 (250) 1	100 (250)	10 (50)
BuMe ₂ SnCl	100 (250)	0 (250) 30 (50)	100 (50)	10 (10)
Bu ₂ MeSnCl	100 (250)	50 (50) 60 (10)	100 (250)	80 (50)
MeOct ₂ SnCl	100 (250)	10 (50)	100 (250)	10 (50)
Me ₂ OctSnCl	80 (250)	30 (50) 40 (10)	100 (250)	50 (50)
Testigo (no tratado)	0	95	0	93

1. Los números entre paréntesis se refieren a la concentración (en ppm) de compuesto de estaño en la formulación de tratamiento.

401712

108



TABLA V

EFICACIA DE COMPUESTOS DE TRIORGANOESTAÑO COMO HERRICIDAS DE DESPUES DEL BROTE

COMPUESTO	Plantas ZINNIA		MOSTAZA		MIJO DE COLA DE MARAVILLA ZORRO	
	90 (11,2) ¹	20 (5,6)	100 (11,2)	70 (5,6)	60 (1,4)	90 (11,2)
Bu ₂ CySnCl	20 (1,4)	60 (0,34)	80 (11,2)	90 (11,2)	20 (5,6)	50 (11,2)
BuMe ₂ SnCl	70 (1,4)	80 (11,2)	100 (5,6)	100 (11,2)	70 ² (5,6)	90 (11,2)
Bu ₂ MeSnCl	20 (1,4)	40 (1,4)	100 (5,6)	100 (11,2)	70 (5,6)	40 ³ (11,2)
MeOct ₂ SnCl	60 (5,6)	40 (1,4)	100 (11,2)	40 (1,4)	0 (5,6)	90 (11,2)
Me ₂ OctSnCl	20 (1,4)	90 (1,4)	100 (5,6)	90 (1,4)	80 (5,6)	100 (11,2)

52

1. Los números entre paréntesis representan concentración de compuesto de estaño, expresada en kilogramos por hectárea de superficie tratada.
2. Ligera atrofia de crecimiento observada.
3. Moderada atrofia de crecimiento observada.

401712





401712

5 Aunque esta invención ha sido ilustrada por referencia a ejemplos específicos, cambios en ellos que claramente caigan dentro del alcance de la invención serán evidentes para los técnicos en la materia. Por consiguiente, la invención ha de estar limitada exclusivamente por el alcance de las reivindicaciones anexas.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 14 de Abril de 1971, bajo el Nº 134.045, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

15 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:

19 1.- Un método para preparar con rendimientos elevados haluros de triorganoestaño asimétricos sustancialmente puros, de fórmula $R_n R'_{(3-n)} SnX$, en donde R representa un radical monovalente hidrocarbonado alifático

8.5.72.

10 MAR 1952



401712

co lineal que contiene hasta seis átomos de carbono, R' representa un radical monovalente hidrocarbonado alifático o cicloalifático que contiene hasta ocho átomos de carbono, con la estipulación de que el peso molecular de R' supere al de R por lo menos en 42 gramos por mol excepto cuando R' es un radical hidrocarbonado cicloalifático, X representa un átomo de cloro o de bromo, y n es un número entero seleccionado de 1 y 2, comprendiendo el citado método: hacer reaccionar cantidades substancialmente equimolares de un compuesto tetraorganoestánnico $R_{(n+1)}R'(3-n)Sn$ y un tetrahaluro estánnico SnX_4 , añadir un disolvente adecuado para disolver el subproducto $RSnX_3$, y aislar el haluro de triorganoestaño en forma substancialmente pura.

2.- El método de la reivindicación 1, en que una disolución del tetrahaluro estánnico es añadida a una disolución del compuesto tetraorganoestánnico.

3.- El método de la reivindicación 1, en que el haluro estánnico es cloruro estánnico o bromuro estánnico.

4.- El método de la reivindicación 2, en que el disolvente para ambos reactivos es un hidrocarburo.

5.- El método de la reivindicación 2, en que el disolvente para ambos reactivos es pentano.

25
8.5.72.

401712



6.- El método de la reivindicación 2, en que la temperatura es mantenida entre -25°C y 80°C durante la adición del tetrahaluro estánnico.

5 7.- El método de la reivindicación 1, en que una disolución acuosa de ácido clorhídrico es empleada para disolver el subproducto RSnX_3 .

8.- Un método para preparar con rendimientos elevados haluros de triorganoestaño asimétricos sustancialmente puros.

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

Esta Memoria consta de cincuenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -9 MAR. 1973

P.A.

Alberto de Eizaburu
Per Ferrer

28.2.73
MCM