



31 AGO 1972

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

PATENTE DE INVENCION

P&G Case I764.

404242

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para preparar compuestos de (organosulfonilmetil) triorganoestaño"

Solicitante THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, entidad norteamericana, residente en 301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio 45202.

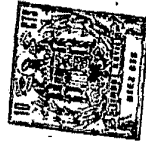
Int. Cl.: C 07 F // A01 N

COMPENDIO DE LA INVENCION

Se describe un proceso para preparar compuestos de (organosulfonilmetilo)-triorganoestaño, haciendo reaccionar una triorganoestaño amina y un compuesto de organosulfonilmetilo.

5. Los productos resultantes son útiles como pesticidas

404242



y agentes protectores de semillas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5. Esta invención se relaciona con un proceso para la preparación de compuestos (organosulfonilmetilo) triorganoestaño. Los compuestos resultantes (organosulfonilmetilo) triorganoestaño son útiles en una variedad de aplicaciones agrícolas.

10. La necesidad de controlar o erradicar pestes de insectos mediante agentes químicos está claramente aceptada. Otra clase amplia de agentes químicos importantes para usarse en la agricultura son los protectores de semillas antifungosos, los cuales sirven para incrementar la germinación de las semillas y los rendimientos de las cosechas. Una variedad de reactivos, incluyendo ciertos compuestos de organoestaño, han sido previamente revelados para usarse como pesticidas y protectores de semillas.

15. La aplicación copendiente de Peterson, titulada "Novel Organotin Compounds", Serie No. 10,303, registrada Febrero 10, 1970, se refiere al uso de ciertos compuestos (organosulfonilmetilo) triorganoestaño como pesticidas.

20. La aplicación registrada concurrentemente de Peterson, titulada "Seed Protector", Serie No. 158,529, registrada Junio 30, 1971, revela el uso de compuestos (organosulfonilmetilo) triorganoestaño como protectores de semillas. Puede verse, por lo tanto que los compuestos (organosulfonilmetilo) triorganoestaño son útiles en una amplia variedad de aplicaciones agrícolas e industriales importantes. Hasta el presente, los compuestos (organosulfonilmetilo) triorganoestaño han sido preparados por un proceso Grignard de etapas múltiples el cual consume tiempo y es relativamente costoso. Por esta razón, es deseable que un proceso simple, de bajo costo para preparar

25. los compuestos (organosulfonilmetilo) triorganoestaño en una

30.

404242



escala industrial sea desarrollado.

En consecuencia, es un objeto de esta invención proveer un proceso simple, poco costoso para preparar compuestos (organosulfonilmetilo)triorganoestaño. Este y otros objetos son obtenidos mediante esta invención como se verá por la siguiente Memoria Descriptiva.

5.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención abarca un proceso para preparar compuestos (organosulfonilmetilo)triorganoestaño comprendiendo (1) mezclar un compuesto de triorganoestaño amina de la fórmula $(R_3Sn)_xNR'_{3-x}$ en donde X representa un entero de I hasta 3, y en donde R y R' representan lo que se define de aquí en adelante en la presente, con un compuesto organosulfonilmetilo de la fórmula RSO_2CH_3 , en donde R representa lo que se define de aquí en adelante en la presente, y (2) calentando la mezcla obtenida de la etapa (1) a una temperatura por encima de 40°C aproximadamente y recuperando el compuesto (organosulfonilmetilo)triorganoestaño.

10.

15.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

De acuerdo con la presente invención se ha descubierto que las triorganoestaño aminas pueden hacerse reaccionar con compuestos organosulfonilmetilo para rendir los compuestos (organosulfonilmetilo)triorganoestaño deseados. La reacción general es como sigue: $(R_3Sn)_xNR'_{(3-x)} + xRSO_2CH_3 \xrightarrow{CALOR} xR_3SnCH_2SO_2R + R'_{(3-x)}NH$ en donde x representa un entero de I hasta 3 y en donde cada una R puede ser igual o diferente e incluye alquilo desde C_1 aproximadamente hasta C_{20} , cicloalquilo (C_4 a C_{20}), arilo (por ejemplo, fenilo, naftilo y fe- nantrilo) así como también alquilo y arilo substituidos en donde los substituyentes incluyen halógeno, por ejemplo, fluo- er, cloro, bromo, y yodo, alquilo, arilo, cicloalquilo, dialqui- lamino, alcoxilo, y similares, y en donde R' es como se ha des-

20.

25.

30.

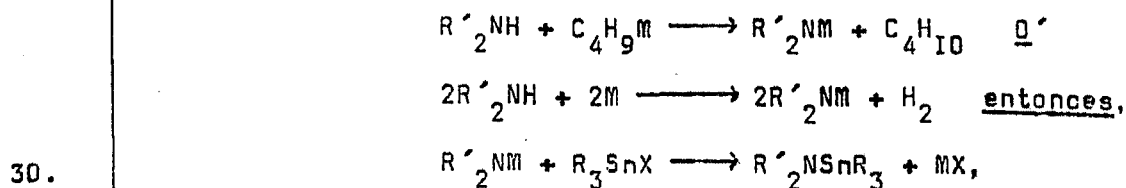
404242



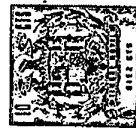
crito anteriormente en la presente. Las trialkilestano aminas (alquilo C₁ a C₂₀), son preferidas en este proceso. Las tributilestano aminas son especialmente preferidas.

5. Los compuestos de triorganoestano amina usados en el presente proceso pueden prepararse haciendo reaccionar las sales de metal alcalino de amonio y las aminas primarias y secundarias con haluros de triorganoestano, por ejemplo fluoruros, cloruros, bromuros y yoduros de triorganoestano, los cuales están disponibles comercialmente. Las sales de metal
10. alcalino de las aminas primarias y secundarias y de amonio se preparan haciendo reaccionar dichas aminas con los metales correspondientes de la manera bien conocida por aquellos expertos en el arte. Por ejemplo, el amonio reaccionará con sodio para rendir sodamida, la cual, a su vez, reaccionará con
15. un haluro de triorganoestano para preparar la triorganoestano amina correspondiente.

- La dimetilina reaccionará con litio metálico en la presencia de un dieno conjugado tal como el butadieno para formar litio dimetilamida, la cual, a su vez, reaccionará
20. con un haluro de triorganoestano para formar el compuesto N,N-dimetilaminotriorganoestano. Alternativamente, varias aminas pueden hacerse reaccionar con metales en la formación normal con, por ejemplo, compuestos de organolitio para proveer las sales metálicas de amina. En términos generales, la
25. preparación de las triorganoestano aminas útiles en la presente está representada por la siguiente secuencia de reacciones:



404242



- en donde M es metal alcalino, por ejemplo, litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, en donde cada una R' representa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, (C₄ a C₂₀) o alquilo sustituido, R representa lo que se ha definido arriba en la presente, y X es un halógeno, por ejemplo, fluor, cloro, bromo y yodo. Se reconocerá que cuando se usan aminas primarias, aminas secundarias y amoniaco en la presente, se forman triorganoestaño aminas de la fórmula R₃SnNR'₂, (R₃Sn)₂NR' y (R₃Sn)₃N. Estos son todos útiles en el presente proceso. El sodio es un metal alcalino preferido para usarse en la preparación de las sales de metal alcalino de la amina. Cualquier compuesto nitrogenado teniendo un alcance N-H capaz de reaccionar con un agente donante de metal para formar una sal de amina usadas en la presente. Ejemplos de aminas usadas en este procedimiento incluyen metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, decilamina, didecilamina, ciclohexilamina, di-ciclohexilamina, clorometilamina e isopropilamina, así como amoniaco. Especialmente preferidos en la presente son el amoniaco, metilamina, dimetilamina y dietilamina por razones económicas.
- Los haluros de triorganoestaño adecuados para preparar las triorganoestaño aminas usadas en la presente están comercialmente disponibles. Tales compuestos son preparados, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto organometálico con un tetrahaluro de estaño en la forma bien conocida para aquellos expertos en el arte. Ejemplos de haluros de triorganoestaño adecuados para preparar las triorganoestaño aminas usadas en el presente proceso incluyen cloruro de trimetilestaño, bromuro de trietilestaño, fluoruro de tripropilestaño, cloruro de tributilestaño, yoduro de trifenilestaño, cloruro de trinaftilestaño, cloruro de tri-(p-tolil)estaño, yoduro
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



404242

de tri-(m-metoxifenil)estaño, cloruro de tris-eicosilestaño, y similares. Los cloruros de trialquilestaño son preferidos por razones económicas. El cloruro de tributilestaño es el más preferido en la presente.

5. De acuerdo con lo mencionado anteriormente, puede verse que una variedad de triorganoestaño aminas útiles en el presente proceso pueden ser preparadas fácilmente usando técnicas normales. Las triorganoestaño aminas preferidas usadas en el presente proceso son las trialquilaminas, especialmente la bis(trialquilestaño)aminas $(R_3Sn)_2NH$, tris-(trialquilestaño)aminas $(R_3Sn)_3N$, bis-(trialquilestaño)-N-metilaminas $(R_3SN)_2NCH_3$, aminotrialquilestaños (R_3SnNH_2) , N-metilaminotrialquilestaños $(R_3SnNHCH_3)$ y N,N-dimetilaminotrialquilestaños $R_3SnN(CH_3)_2$. De estos, los compuestos en donde la R es butilo, por ejemplo, aminotributilestaño, N-metilaminotributilestaño, N,N-dimetilaminotributilestaño, bis-(tributilestaño)amina, tris-(tributilestaño)amina y bis-(tributilestaño)-N-metilamina, son preferidos. Cuando la facilidad de preparación y manipulación son de primera importancia el N,N-dietilaminotributilestaño o N,N-dimetilaminotributilestaño son preferiblemente usados. Por razones de economía se prefiere la tris-(tributilestaño)amina.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Los compuestos organosulfonilmetilo, usados en la presente son de la fórmula RSO_2CH_3 , en donde R es como se ha explicado arriba en la presente, estos compuestos de metilsulfona están comercialmente disponibles. Alternativamente, los compuestos organosulfonilmetilo pueden prepararse de una manera bien conocida mediante la oxidación de metilsulfuros de la fórmula $RSCH_3$, usando, por ejemplo, peróxido de hidrógeno en ácido acético glacial, hipoclorito de sodio, o per-
- 30.



404242

5, manganato de potasio a temperaturas elevadas, como agentes oxidantes. Las dimetilsulfona, n-butilmetilsulfona, n-octilmetilsulfona, fenilmetilsulfona, naftilmetilsulfona, fenantrilmetilsulfona, eicosilmetilsulfona, isopropilmetilsulfona, p-clorofenilmetisulfona, p-N,N-dimetilaminofenilmetilsulfona y similares, son adecuadas para usarse en el presente proceso. Especialmente preferidas para usarse en la presente son la fenilmetilsulfona y la N-butilmetilsulfona.

10. El proceso de la presente es generalmente llevado a cabo mezclando la triorganoestaño amina con el compuesto organosulfonilmetilo en una relación molar desde 1:100 aproximadamente hasta 100:1, preferiblemente, aproximadamente 1:1, calentando la reacción a una temperatura por encima de aproximadamente 40°C durante un periodo desde 1 aproximadamente hasta 12 horas, y recuperando el compuesto (organosulfonilmetil)triorganoestaño deseado por cristalización, cromatografía o destilación, dependiendo de la forma física del compuesto que está siendo preparado. Por ejemplo los compuestos (organosulfonilmetil)-triorganoestaño líquidos son generalmente recuperados por destilación mientras que los compuestos (organosulfonilmetil)triorganoestaño sólidos son fácilmente recuperados mediante cromatografía de columna o cristalización.

25. Aunque el proceso de esta invención puede ser llevado a cabo en la ausencia de un solvente, es conveniente algunas veces usar un solvente o un líquido de suspensión en el presente proceso. Cualquiera de los solventes orgánicos comunes puede ser usado para este propósito, incluyendo por ejemplo hexano, benceno, tolueno, xileno, y similares. Mezclas
30. tales como los éteres de petróleo y solventes a base de etil-



404242

lenglicol dimetil éter son también adecuadas. Preferidos en la presente son los líquidos orgánicos apóliticos anhidros, especialmente el hexano. Se utiliza suficiente líquido para disolver o dispersar los reactivos.

5. La temperatura de reacción en este proceso no es crítica excepto que la temperatura debe estar por encima de aproximadamente 40°C, más preferiblemente desde 50°C aproximadamente hasta 100°C para asegurar que la reacción ocurrirá a una velocidad razonable.

10. De la misma manera, la reacción es iniciada casi inmediatamente y el tiempo de reacción empleado variará con la temperatura, la cantidad de estaño amina que se está haciendo reaccionar con el compuesto organosulfonilmetilo, y similares. Usualmente, desde 10 minutos aproximadamente hasta 24 horas por mole del compuesto (organosulfonilmetilo)triorganostaño que está siendo preparado es suficiente.

15. Los siguientes Ejemplos están incluidos en la presente para ilustrar más ampliamente el presente proceso, pero no se intenta que dichos Ejemplos limiten el proceso.

EJEMPLO I

20. Se disolvió dietilamina (73 g., 1 mole) en n-hexano. Una solución comprendiendo 500ml. de butillitio 1.6 molar en n-hexano fueron añadidos gota a gota mediante una jeringuilla a la mezcla amina-hexano. La mezcla de reacción fue enfriada en un baño de agua helada durante el curso de la adición.

25. Después que la adición del butillitio (0.8 moles) fue completa, 260 g. (0.8 moles) de cloruro de tributilestaño fueron añadidos gota a gota a la suspensión en hexano de litio N,N-dietilamida (enfriada con hielo). Siguiendo a la adición del cloruro de tributilestaño, la mezcla de reacción fue agitada durante una hora adicional.

30.



404242

Fenilmetilsulfona (125 g., 0.8 moles) fué añadida a la mezcla de reacción preparada como se indica arriba, la cual comprendía el N,N-dietilaminotributilestaño en hexano. Después de la fenilmetilsulfona, la mezcla fué calentada para destilar hexano y dietilamina. Después de aproximadamente 1 hora a 75°C. una alícuota fué sacada y cromatografiada e indicó aproximadamente 80% de formación del (fenilsulfonilmetilo)-tributilestaño deseado. El solvente remanente fué separado y la temperatura de reacción fué mantenida de 80°C a 110°C durante aproximadamente 4 horas. El producto de reacción fué entonces enfriado y vertido en un litro de agua conteniendo 0.2 moles de HCl y extraído con éter dietílico. El extracto de éter dietílico fué secado sobre sulfato de magnesio, filtrado y el éter fué evaporado para dejar 343 g. de residuo el cual fué destilado a través de un destilador de diámetro grande y recorrido corto. El producto destilado a aproximadamente 170-172°C a 0.06 mm (temperatura en la caldera 195-200°C) mostró ser el (fenilsulfonilmetilo)tributilestaño.

En el procedimiento descrito arriba, el cloruro de tributilestaño es reemplazado por una cantidad equivalente de bromuro de trimetilestaño, cloruro de trifenilestaño, cloruro de tris-eicosilestaño, fluoruro de triciclohexilestaño, y yoduro de trinaftilestaño, respectivamente. Los compuestos (fenilsulfonilmetilo)-trimetilestaño, (fenilsulfonilmetilo)trifenilestaño, (fenilsulfonilmetil)trieicosilestaño, (fenilsulfonilmetilo)triciclohexilestaño y (fenilsulfonilmetilo)trinaftilestaño son obtenidos de esta manera.

En el procedimiento indicado arriba en la presente, el solvente hexano es reemplazado por un volumen equivalente de benceno, éter de petróleo y éter dietílico, respec-

404242



tivamente, y se obtienen resultados equivalentes.

EJEMPLO II

5. Un matraz de 500 ml. (de tres cuellos) equipado con un condensador de dedo frío enfriado con una mezcla de hielo seco y acetona y cubierto con argón fué usado en este procedimiento. Gas amoníaco anhidro fué condensado en el matraz de reacción (aproximadamente 300 ml. de gas liquidado). 0.08 g. de cloruro de hierro (III) y 2.57 g. de sodio metálico fueron añadidos al matraz poco a poco durante un periodo de 30 minutos. Después que hubo cesado el desprendimiento de hidrógeno, cloruro de tributilestaño (0.1 moles) fué añadido gota a gota, un material aceitoso negro mezcla de monobis- y tris- (tributilestaño)amina fué formado. Se añadió éter dietílico para dispersar el material aceitoso y 0.1 mole de fenilmetil sulfona fué añadido al recipiente de reacción. La mezcla de reacción fué agitada por un periodo de aproximadamente 30 minutos y el amoníaco y el éter se dejaron evaporar, dejando un residuo negro. Este residuo fué agitado y calentado hasta aproximadamente 100°C durante aproximadamente cinco (5) horas. La mezcla fué lavada con 500 ml. de HCl 1.0 N y 100 ml. de NH₄Cl 1 M y extraída con 3 porciones de 200 ml. de éter dietílico. El éter fué evaporado y el producto fué destilado en una columna semimicro fraccionante. El producto, aislado con un rendimiento de 50%, fué identificado como (Fenilsulfonilmetilo)tributilestaño.

25. En el procedimiento descrito arriba, el gas amoníaco es reemplazado por una cantidad equivalente de metilamina, dimetilamina, etilamina y dietilamina, respectivamente, en la presencia de 0.1 equivalente de 1,3-butadieno, y se obtienen resultados equivalentes.

30. En el procedimiento descrito arriba, el metal sodio

404242



es reemplazado por una cantidad equivalente de metal litio y de metal potasio, respectivamente y se obtiene (fenilsulfonilmetilo)tributilestaño.

EJEMPLO III

5. A una mezcla comprendiendo 9 g. de dimetilamina en 100 ml. de hexano seco a 0°C fueron añadidos 100 ml. de butillitio 1.6 molar en hexano a una velocidad tal que la temperatura permaneció a menos de aproximadamente 10°C. La solución fué agitada durante una hora a temperatura ambiente. Cloruro de tributilestaño (52.2) fué añadido gota a gota a la reacción agitada a 10°C y la mezcla de reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente con agitación durante aproximadamente una hora. El cloruro de litio que se había formado fué filtrado y el hexano fué removido por evaporación para rendir N,N-dimetilaminotributilestaño.

10. A una mezcla comprendiendo 33.4 g. de N,N-dimetilaminotributilestaño, preparado como se describe arriba, se añadieron 15.6 g. de fenilmetilsulfona y la mezcla de reacción fué calentada hasta aproximadamente 100°C usando un baño de aceite. Después de dos horas de calentamiento, el (fenilsulfonilmetilo)tributilestaño fué destilado desde el frasco de reacción a aproximadamente 200°C hasta 225°C (temperatura de la caldera) a 0.03 mm.

15. En el procedimiento descrito arriba, la fenilmetilsulfona es reemplazada por una cantidad equivalente de butilmetilsulfona, decilmetilsulfona, cicloheximetilsulfona y naftilmetilsulfona, respectivamente y los compuestos (butilsulfonilmetilo)tributilestaño, (decilsulfonilmetilo)tributilestaño, (ciclohexilsulfonilmetilo)tributilestaño y (naftilsulfonilmetilo)tributilestaño son obtenidos de esa manera.

20. En el proceso descrito arriba, la reacción del N,N-

25.

30.

404242



dimetilaminotributilestaño con la fenilmetilsulfona es llevada a cabo a 40°C (en baño de aceite), respectivamente y se obtienen resultados equivalentes en cuanto a que (fenilsulfonilmetiltributilestaño) es obtenido con buenos rendimientos.

N O T A

5. 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 de 30 de Junio de 1971, bajo el número 158.528, acogiéndose 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 (ORGANOSULFONILMETIL)TRIORGANOESTAÑO"; caracterizándose por lo siguiente:

15. I.- Procedimiento para preparar compuestos de (organosulfonilmetil)-triorganoestaño, caracterizándose porque
20. comprende (1) mezclar un compuesto de triorganoestaño amina I a 3, R es alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilo sustituido o arilo sustituido, y R' es alquilo, cicloalquilo, alquilo sustituido o hidrógeno, con un compuesto organosulfonilmetilo de la fórmula RSO_2CH_3 en donde R es alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilo sustituido o arilo sustituido; y (2)
25. calentar la mezcla obtenida en la etapa (1) a una temperatura por encima de aproximadamente 40°C y recuperar el compuesto (organosulfonilmetilo)triorganoestaño.

30. 2.- Procedimiento para preparar compuestos de (organosulfonilmetil)-triorganoestaño según la reivindicación 1,





404242

caracterizandose porque compuesto de triorganoestaño amina es una trialquilestaño amina.

5. 3.- Procedimiento para preparar compuestos de (organosulfonilmetil)-triorganoestaño según la reivindicación I, caracterizandose porque compuesto de triorganoestaño amina es una tributilestaño amina.

10. 4.- Procedimiento para preparar compuestos de (organosulfonilmetil)-triorganoestaño según la reivindicación I, caracterizandose porque el compuesto de triorganoestaño amina es un miembro seleccionado del grupo consistente en compuestos de bis-(trialquilestaño) amina, tris-(trialquilestaño)-amina, bis-(trialquilestaño)-N-metilamina, aminotrialquilestaño, N-metilaminotrialquilestaño y N,N-dimetilaminotrialquilestaño.

15. 5.- Procedimiento para preparar compuestos de (organosulfonilmetil)-triorganoestaño según la reivindicación I, caracterizandose porque compuesto triorganoestaño amina es aminotributilestaño.

20. 6.- Procedimiento para preparar compuestos de (organosulfonilmetil)-triorganoestaño según la reivindicación I, caracterizandose porque compuesto triorganoestaño amina es N-metilaminotributilestaño.

25. 7.- Procedimiento para preparar compuestos de (organosulfonilmetil)-triorganoestaño según la reivindicación I, caracterizandose porque compuesto triorganoestaño amina es N,N-dimetilaminotributilestaño.

30. 8.- Procedimiento para preparar compuestos de (organosulfonilmetil)-triorganoestaño según la reivindicación I, caracterizandose porque el compuesto triorganoestaño amina es bis-(tributilestaño)amina.





404242

9.- Procedimiento para preparar compuestos de (organo-sulfonilmetil)-triorganoestaño según la reivindicación I, caracterizandose porque el compuesto triorganoestaño amina es tris-(tributilestaño)amina.

5.

10.- Procedimiento para preparar compuestos de (organosulfonilmetil)-triorganoestaño según la reivindicación I, caracterizandose porque el compuesto triorganoestañoamina es bis(tributilestaño)-N-metilamina.

10.

11.- Procedimiento para preparar compuestos de (organosulfonilmetil)-triorganoestaño según la reivindicación I, caracterizandose porque el compuesto organosulfonilmetilo es un miembro seleccionado del grupo consistente en fenilmetilsulfona y butiletilsulfona.

15.

12.- Procedimiento para preparar compuestos de (organosulfonilmetil)-triorganoestaño según la reivindicación I, caracterizandose porque compuesto triorganoestaño es seleccionado del grupo consistente de N,N-dietilaminotributilestaño, N,N-dimetilaminotributilestaño, y tris-(tributilestaño)amina y el compuesto organosulfonilmetilo es fenilmetilsulfona.

20.

13.- Procedimiento para preparar compuestos de (organosulfonilmetil)-triorganoestaño según la reivindicación I, caracterizandose porque se emplea un disolvente liquido orgánico que no cede ni acepta protones, (aprótico) anhidro.

25.

14.- Procedimiento para preparar compuestos de (organosulfonilmetil)-triorganoestaño tal y como queda descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

30.

31 AGO. 1972

Madrid,

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmados L. Gueta Escobedo