

419331

P.- 55.614

20 MAR 1975

A-291-o/S

M&T Case 980

F.E. 8-9-75

Int. Cl.: C07F//A01N

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de M&T INTERNATIONAL B.V.

entidad holandesa

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

por: "UN METODO PARA PREPARAR NUEVOS COMPUESTOS DE TRIS(CI  
CLOHEXILALCOHIL)ESTAÑO".

419331



FUNDAMENTOS

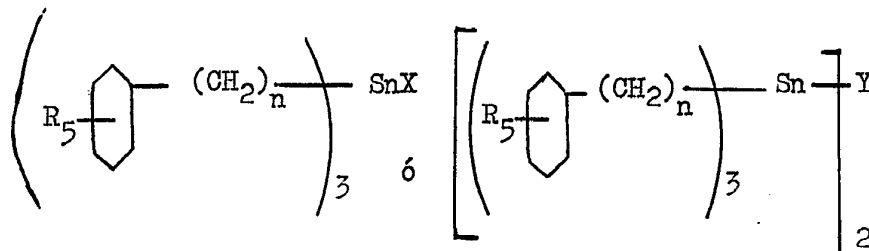
Este invento se refiere a nuevos compuestos de triorganoestaño y a un método para reprimir selectivamente hongos, ácaros y otros organismos indeseables por utilización de estos compuestos de triorganoestaño. Los organismos contra los que son eficaces los compuestos son responsables de una considerable porción del deterioro anual de cosechas agrícolas, particularmente tomates, manzanas y arroz. A lo largo de los años los hongos y ácaros han desarrollado una resistencia a muchos productos químicos que habían sido eficaces con anterioridad para combatirlos. El desarrollo de cepas resistentes ha obligado a efectuar una investigación sobre nuevos agentes acaricidas y fungicidas. Algunos compuestos de triorganoestaño reprimen eficazmente estas plagas; no obstante, con pocas excepciones, esta clase de compuestos es relativamente no selectiva cuando es aplicada a plantas de cosecha deseables, debido a que si bien puede ser reprimido el organismo que ataca a la planta, la planta propiamente dicha es frecuentemente destruida o dañada gravemente.

RESUMEN DEL INVENTO

Se ha encontrado ahora que ciertos nuevos derivados de tris-(ciclohexilalcohol)-estaño de la fórmula general

25  
31.10.73.

419331



5

reprimen eficazmente hongos y ácaros, y al mismo tiempo no dañan sustancialmente a plantas a las que se han aplicado cantidades eficaces de estos compuestos. En las fórmulas precedentes, cada R está seleccionado individualmente del grupo que consiste en átomos de hidrógeno y radicales alcohilo lineales y ramificados que contienen entre 1 y 8 átomos de carbono, X representa un radical seleccionado del grupo que consiste en cloro, bromo, flúor, hidroxilo, carboxilato, fenoxi, alcoxi (-OR'), y mercaptida (-SR') en que R' representa un radical alcohilo o arilo que contiene entre 1 y 12 átomos de carbono, inclusive; Y es un átomo de oxígeno o azufre o un radical sulfato y n representa un número entero entre 1 y 5, ambos inclusive.

DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO

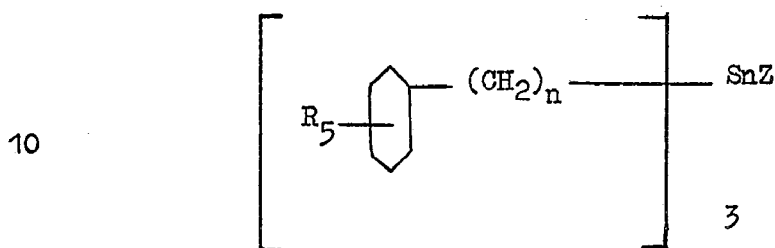
Los compuestos de triorganoestaño de este invento en que X es bromo son preparados de manera conveniente haciendo reaccionar con bromo el apropiado compuesto de tris(ciclohexilalcohol)-monoorganoestaño. Es-

25  
31.10.73.

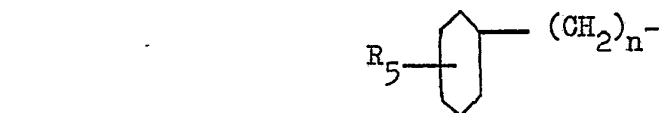


to constituye un tipo bien conocido de reacción y ha sido descrito en la bibliografía química para la preparación de otros numerosos derivados de triorganoestaño.

5 Compuestos de tetraorganoestaño que pueden ser empleados para preparar los compuestos de este invento exhiben la fórmula genérica



15 en que Z es un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en



alcoholo y alquenilo, conteniendo los dos últimos radicales de 1 a 8 átomos de carbono, y fenilo. Preferiblemente el compuesto de tetraorganoestaño es disuelto en un disolvente apropiado o en una mezcla de disolventes a la que se añade gradualmente una solución de bromo.

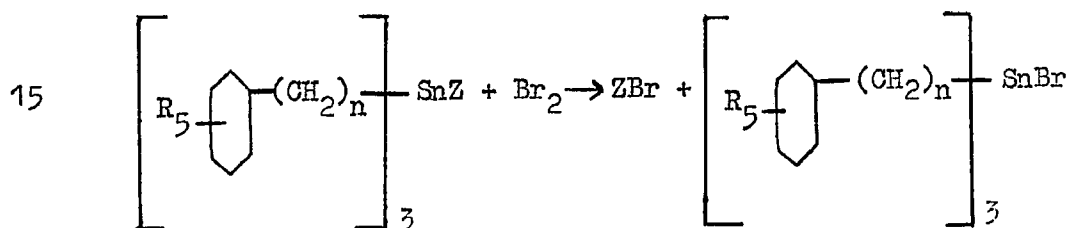
25

31.10.73.

419331



Disolventes apropiados incluyen alcoholes que contienen entre 1 y 8 átomos de carbono e hidrocarburos halogenados. Cualquier líquido que no se congele a la temperatura de reacción y que no reaccione con bromo puede ser  
 5 empleado como disolvente para el compuesto de tetraorganostaño. La temperatura de la mezcla de reacción es mantenida por debajo de la temperatura ambiente, preferiblemente entre  $-30$  y  $25^{\circ}\text{C}$ , durante la adición del bromo para controlar el grado de separación del radical hidrocarbonado, haciendo máximo de este modo el rendimiento  
 10 de producto deseado. Se cree que la reacción se desarrolla de acuerdo con la siguiente fórmula:



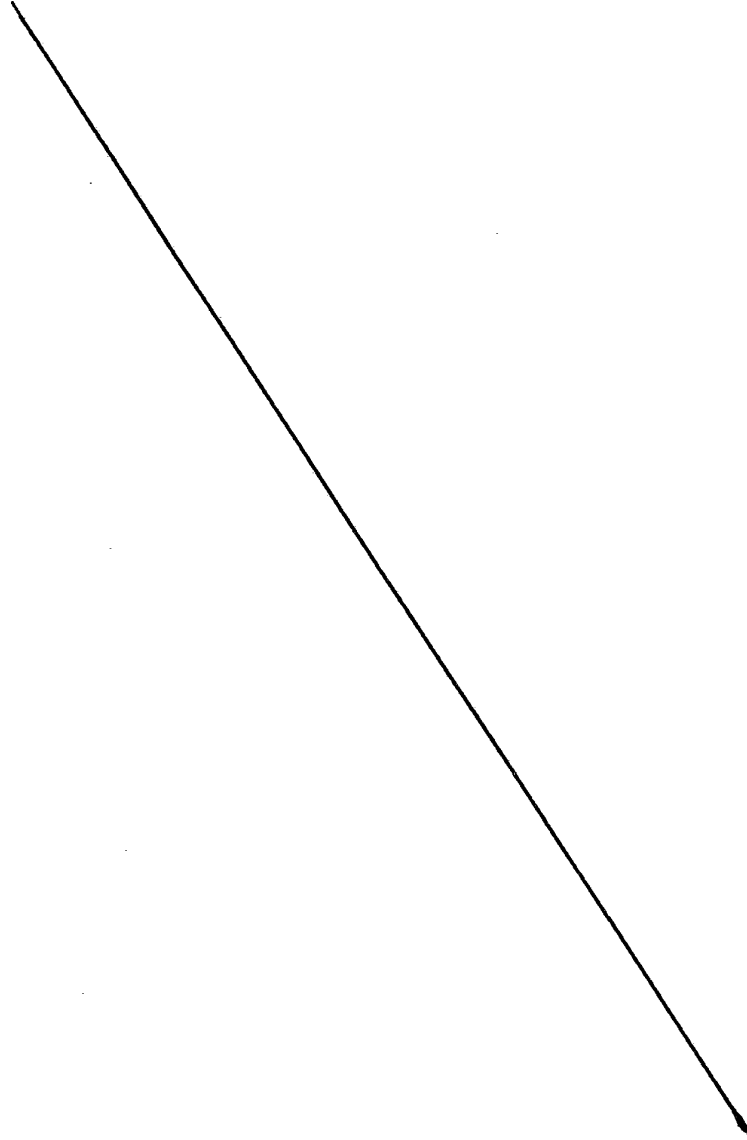
20 Los bromuros de tris(ciclohexilalcohol)-estaño resultantes son líquidos o sólidos a la temperatura ambiente y pueden ser convertidos con facilidad en otros derivados tales como el óxido, hidróxido, acetato o sulfato utilizando reacciones conocidas. El radical aniónico deseado puede ser introducido haciendo reaccionar el  
 25

31.10.73.

419331



correspondiente bromuro, óxido o hidróxido con el reaccionante indicado en la siguiente tabla.



31.10.73.

31.10.73.

<u>DERIVADO DE ORGANOESTAÑO</u>	<u>+</u>	<u>REACCIONANTE</u>	<u>→</u>	<u>PRODUCTO DESEADO</u>
Bromuro		Acido carboxílico + aceptador de ácido, por ejemplo piridina		Carboxilato, por ejemplo acetato
"		Sal de metal alcalino de ácido		"
"		Alcóxido de metal alcalino o alcohol + aceptador de ácido		Alcóxido
"		Fenóxido de metal alcalino o fenol + aceptador de ácido		Fenóxido
"		Fluoruro de potasio o ácido fluorhídrico		Fluoruro
"		Sulfuro de metal alcalino		Sulfuro
"		Sulfato de metal alcalino		Sulfato
"		Mercaptano + aceptador de ácido		Mercaptida
Oxido (o hidróxido)		Acido carboxílico o anhídrido		Carboxilato
"		Alcohol (o fenol)		Alcóxido (o fenóxido)
"		Acido fluorhídrico		Fluoruro
"		Acido sulfúrico acuoso diluido (al 10-25% en peso)		Sulfato
"		Sulfuro de hidrógeno		Sulfuro
"		Alcohol- o aril-mercaptano		Mercaptida
"		Acido clorhídrico acuoso		Cloruro

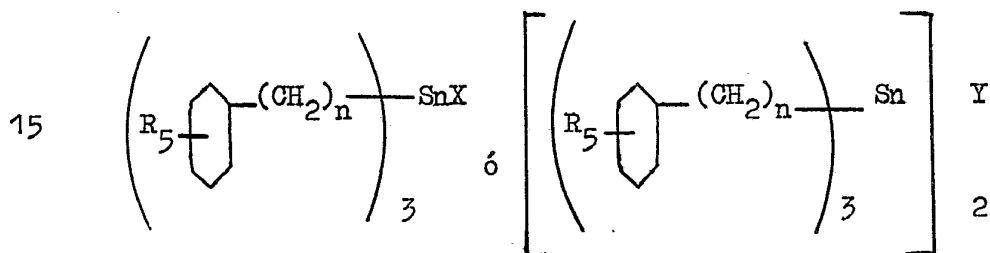
419331





Las condiciones de reacción, tales como disolventes, temperaturas y tiempos de reacción preferidos para preparar los derivados resumidos en la tabla precedente son conocidas en la técnica y, por lo tanto, no requieren ninguna descripción detallada en la presente memoria descriptiva. Un tratamiento extenso y detallado de este tema está contenido en un artículo de R. K. Ingham y otros que apareció en la edición de Octubre de 1.960 de CHEMICAL REVIEWS (páginas 459-539).

Los derivados de tris(ciclohexilalcohol)es taño de este invento exhiben la fórmula genérica



en que cada R está seleccionado individualmente de átomos de hidrógeno y radicales hidrocarbonados alcohólicos lineales o ramificados que contienen entre 1 y 8 átomos de carbono; X representa un radical monovalente seleccionado de cloro, bromo, flúor, hidroxilo, carboxilato  $\left( \text{R}'\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{>} \text{O}^- \end{array} \right)$ , alcoxi (-OR'), mercaptida (-SR') y

31.10.73.



419331



o sólidos en forma de partículas y finamente desmenuzados o divididos. Dependiendo de la concentración del compuesto de estaño en la composición, este último puede ser empleado directamente para reprimir hongos, ácaros y otros organismos indeseables, o en forma de concentrados que subsiguientemente son diluidos con vehículo inerte adicional para producir las composiciones de tratamiento definitivas. En composiciones que han de ser empleadas como concentrados, el agente tóxico que contiene estaño puede estar presente en una concentración de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 98% en peso. También, para reprimir ácaros, pueden incluirse cebos, agentes atrayentes y similares. Otros agentes biológicamente activos que sean químicamente compatibles con los presentes compuestos de estaño pueden ser añadidos asimismo.

La concentración óptima de compuestos de estaño a emplear en una composición para aplicar a un organismo directamente o empleando su habitat o alimento como vehículo, puede variar con la condición de que el organismo sea puesto en contacto con una dosis eficaz del agente tóxico. El peso real de compuesto que constituye una dosis eficaz puede variar, y depende principalmente de la susceptibilidad de un organismo particular con respecto al compuesto de estaño. En general, se

25  
31.10.73.

419331



obtienen buenos resultados con composiciones líquidas que contienen al menos 0,003 por cien en peso de agente tóxico. Composiciones que contienen una cantidad tan alta como 90 por cien en peso de agente tóxico pueden ser empleadas algunas veces en el tratamiento de ambientes o como cebos de alimento para los ácaros. Con polvos para espolvorear, se obtienen buenos resultados utilizando composiciones que contienen de 0,01 a 80 por cien en peso o más de agente tóxico. Cuando las composiciones han de ser aplicadas a plantas vivas, se prefiere que el agente tóxico esté presente en una cantidad entre 20 y 90 por cien en peso aproximadamente en composiciones líquidas y entre 5 y 80 por cien aproximadamente en polvos para espolvorear.

En la preparación de composiciones de polvo para espolvorear, el compuesto de estaño puede ser mezclado con muchos sólidos finamente divididos empleados comúnmente, tales como tierra de batán, atapulgita, bentonita, pirofilita, vermiculita, tierra de diatomeas, talco, greda, yeso, serrín de madera y similares. En dichas operaciones, el vehículo finamente dividido es triturado o mezclado con el agente tóxico o es humedecido con una dispersión del agente tóxico en un líquido volátil. Dependiendo de las proporciones de ingredientes, estas composiciones pueden ser empleadas

25  
31.10.73.

419331



como concentrados, y diluidas subsiguientemente con sólido adicional de la especie indicada, para obtener la cantidad deseada de ingrediente activo en una composición desmenuzada adaptada para la represión de plagas.

5 También, dichas composiciones de polvo concentrado para espolvorear pueden ser incorporadas en mezcla íntima con agentes dispersantes tensioactivos tales como agentes emulsificantes o dispersantes iónicos o no iónicos para formar concentrados para rociar. Dichos concentra-

10 dos son dispersables con facilidad en vehículos líquidos para formar composiciones para rociar o formulaciones líquidas que contienen los agentes tóxicos en cualquier cantidad deseada. La selección del agente tensioac-

15 tivo y de la cantidad del mismo que se emplee se determinan por la aptitud del agente para facilitar la dispersión del concentrado en el vehículo líquido para pro-

20 ducir la composición líquida deseada. Vehículos líquidos apropiados incluyen agua, metanol, etanol, isopropanol, metil-etil-cetona, acetona, cloruro de metileno, clorobenceno, tolueno, xileno y productos destilados de petróleo. Entre los productos destilados de petróleo preferidos se encuentran los que hierven casi enteramen-

25 te por debajo de 204°C a la presión atmosférica y que tienen un punto de inflamación por encima de aproximada-

mente 27°C.

31.10.73.

419331



Alternativamente, el agente tóxico puede ser formulado con un líquido orgánico inmiscible con agua apropiado y con un agente dispersante tensioactivo asimismo apropiado para producir concentrados emulsificables que pueden ser diluidos adicionalmente con agua y con aceite para formar mezclas para rociar en la forma de emulsiones de aceite en agua. En dichas composiciones el vehículo comprende una emulsión acuosa, es decir una mezcla de disolvente inmiscible con agua, agente emulsificante y agua. Agentes dispersantes preferidos que pueden ser empleados en estas composiciones son solubles en aceite, e incluyen los productos de condensación de óxidos de alcoholeno con fenoles y ácidos orgánicos e inorgánicos, derivados de polioxietileno de ésteres de sorbitán, alcoholarilsulfonatos, éter-alcoholes complejos, jabones de caoba y similares. Líquidos orgánicos apropiados a emplear en las composiciones incluyen productos destilados de petróleo, hexanol, hidrocarburos halogenados líquidos y aceites orgánicos sintéticos. Los agentes dispersantes tensioactivos son empleados usualmente en las dispersiones líquidas y emulsiones acuosas en la cantidad de desde aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por cien en peso del peso combinado del agente dispersante y del agente tóxico activo.

25

Cuando se trabaja de acuerdo con el presen

31.10.73.

419331



te invento, el compuesto de estaño o una composición que contenga el compuesto se puede aplicar directamente al organismo indeseable cuando están siendo reprimidos ácaros, o a su habitat o alimento de cualquier manera conveniente, por ejemplo mediante espolvoreadores o rociadores manuales o por simple mezclado con el alimento que ha de ser ingerido por los ácaros. Aplicaciones al follaje de plantas se llevan a cabo convenientemente utilizando aparatos espolvoreadores motorizados, rociadores remolcados y espolvoreadores rociadores. En dichas aplicaciones, cuando es deseable beneficiar a las plantas, las composiciones empleadas no deberán contener cantidades sustanciales de diluyentes fitotóxicos. En operaciones a gran escala, los polvos para espolvorear o líquidos para rociar de bajo volumen pueden ser aplicados a partir de un avión.

Los siguientes ejemplos representan las mejores formas de realización del presente invento ahora conocidas, y enseñan el modo de practicarlo.

Ejemplo 1

Este ejemplo describe la preparación de bromuro de tris(ciclohexilmetil)estaño.

A. Preparación de tetraquis(ciclohexilmetil)estaño

Una porción de 14,4 g (0,6 moles) de vi-

31.10.73.

419331



5 rutas de magnesio fue colocada en un reactor equipado con agitador propulsado por motor, condensador de reflujo, embudo de adición, termómetro y entrada para nitrógeno. Una porción de  $10 \text{ cm}^3$  de una solución que contiene 88,5 g (0,5 moles) de bromuro de ciclohexilmetilo y  $250 \text{ cm}^3$  de tetrahidrofurano anhidro fue añadida luego al reactor, la mezcla fue calentada a  $40^\circ\text{C}$  y la reacción fue iniciada mediante la adición de unas pocas gotas de dibromuro de etileno. El resto de la solución de bromuro de ciclohexilmetilo fue añadido gota a gota durante un período de una hora, durante el cual la mezcla de reacción fue calentada a la temperatura de reflujo. El calentamiento fue continuado durante 0,75 horas después de haberse completado la adición, en cuyo momento se añadieron  $156 \text{ cm}^3$  de tetrahidrofurano anhidro con el fin de evitar una precipitación del producto (bromuro de ciclohexilmetil-magnesio) y se dejó enfriar el contenido del reactor. La fase líquida de la mezcla de reacción fue transferida a un reactor equipado tal como anteriormente se ha descrito. Una solución que contenía 26,1 g (0,1 moles) de cloruro estánico y  $250 \text{ cm}^3$  de tolueno anhidro fue añadida gradualmente al contenido del reactor durante una hora mientras que la temperatura era mantenida entre 25 y  $40^\circ\text{C}$ . La mezcla de reacción fue calentada a la temperatura de reflujo durante dos

10

15

20

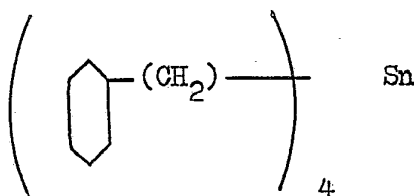
25

31.10.73.

419331



horas después de haberse completado la adición, y luego se dejó enfriar a la temperatura ambiente, en cuyo momento se añadió una solución que contenía 35 g de ácido cítrico y 250 cm<sup>3</sup> de agua. La fase orgánica fue separada y secada utilizando sulfato de magnesio anhidro, después de lo cual el líquido fue concentrado bajo presión reducida para rendir 51,0 g (rendimiento, 100% del teórico) de un líquido viscoso incoloro, el cual por análisis se encontró que contenía 22,82% en peso de estaño. El contenido teórico de estaño de tetraquis(ciclohexilmetil)estaño



es de 23,39%.

B. Preparación de bromuro de tris(ciclohexilmetil)estaño por medio de desdoblamiento con bromo.

20 Una solución que contiene 16,0 g de bromo, 50 cm<sup>3</sup> de metanol y 50 cm<sup>3</sup> de cloroformo fue añadida gota a gota a una solución que contenía 50,7 g del producto obtenido en la parte A de este ejemplo, 35 cm<sup>3</sup> de metanol y 90 cm<sup>3</sup> de cloroformo. La adición requirió 3,25 horas, tiempo durante el cual la temperatura de la mez-

25 31.10.73.

419331



5 cla de reacción fue mantenida en 0°C. Cada gota de bromo fue añadida sólo después de que hubo desaparecido el color comunicado por la gota precedente. Tras completarse la adición, la solución resultante de color naranja fue concentrada bajo presión reducida. El residuo sólido fue desmenuzado y lavado utilizando 250 cm<sup>3</sup> de metanol. El material sólido que quedó después de separación del metanol era de color blanco y pesaba 41,0 g (83,7% del rendimiento teórico). Después de una recristalización en etanol, el material fundía entre 80 y 81°C y se encontró que contenía 24,45% en peso de estaño [valor teórico para bromuro de tris(ciclohexilmetil)estaño = 24,22%] y 16,22% de bromo (valor teórico = 16,30%).

#### Ejemplo 2

15 Preparación de óxido de bis-tris(ciclohexilmetil)estaño y acetato de tris(ciclohexilmetil)estaño.

20 El correspondiente óxido fue preparado añadiendo una solución que contenía 4,0 g (0,1 moles) de hidróxido de sodio, 50 cm<sup>3</sup> de agua y 50 cm<sup>3</sup> de metanol a una solución hirviendo que contenía 24,5 g (0,05 moles) de bromuro de tris(ciclohexilmetil)estaño y 200 cm<sup>3</sup> de metanol. Tras completarse la adición, la mezcla resultante fue calentada al punto de ebullición durante dos horas y luego fue dejada enfriar a la temperatura

25 31.10.73.

419331



ambiente. La resultante composición líquida en dos fases fue extraída utilizando porciones de 2 a 100 cm<sup>3</sup> de dietiléter y las capas en éter combinadas fueron secadas utilizando sulfato de magnesio anhidro. Luego el éter fue eliminado bajo presión reducida, rindiendo un aceite viscoso del que se encontró que contenía 27,84% en peso de estaño (el valor teórico para el óxido es de 28,38%). Los resultados de una valoración potenciométrica indicaron una pureza del producto de 98,6%.

El derivado de acetato se obtuvo mezclando 8,36 g (0,01 moles) del óxido antes mencionado con 1,89 g (0,015 moles) de ácido acético glacial. La mezcla de reacción fue luego almacenada durante 72 horas bajo presión reducida en un recipiente que contenía una cierta cantidad de hidróxido de sodio con el fin de absorber y neutralizar el ácido acético en exceso. Durante el almacenamiento, la mezcla de reacción fue convertida en un sólido blanco seco el cual, después de una recristalización en metanol, exhibió un margen de fusión entre 82 y 84°C y un contenido de estaño de 25,52% en peso (valor teórico para el acetato = 25,29%).

#### Ejemplo 3

Preparación de derivados de tris(ciclohexilpropil)estaño.

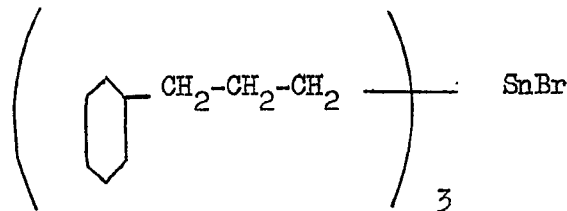
El bromuro de tris(ciclohexilpropil)esta

25  
31.10.73.

419331



ño



5

fue preparado haciendo reaccionar el correspondiente tetraquis-compuesto con bromo. El tetraquis-compuesto se obtuvo, a su vez, haciendo reaccionar bromuro de ciclohexilpropilmagnesio con cloruro estánnico utilizando las condiciones descritas en el Ejemplo 1-A, con la excepción de que la mezcla de reacción que resultó de la adición del cloruro estánnico fue mantenida a la temperatura ambiente durante alrededor de 16 horas, después de lo cual fue calentada a ebullición durante aproximadamente una hora.

El tetraquis-compuesto fue hecho reaccionar con bromo tal como se describe en el Ejemplo 2-B. Tras completarse la adición de bromo, la mezcla de reacción fue concentrada bajo presión reducida. El material retirado incluía 4,5 g de bromuro de ciclohexilpropilo formado como un subproducto de la reacción. El residuo que quedó después del proceso de concentración fue combinado con 75 cm<sup>3</sup> de benceno, 1 g de carbón activado y fue calentado a ebullición durante alrededor de 15 minutos. Luego la mezcla caliente fue filtrada y el bence

25  
31.10.73.

419331



no fue eliminado bajo presión reducida para rendir 19,4 g (rendimiento 98%) de un líquido amarillo transparente, del que se encontró que contenía 20,83% de estaño (valor teórico para el bromuro = 20,60%).

5            ACTIVIDAD BIOLÓGICA DE DERIVADOS DE TRIS(CICLOHEXILALCOHIL)ESTAÑO.

1.- Métodos generales de evaluación.

Los compuestos de triorganoestaño de este invento son evaluados en la forma de composiciones rociables preparadas disolviéndolos o dispersándolos en una mezcla de agua/acetona con una proporción ponderal de 90/10, que contenía una pequeña cantidad de un agente tensioactivo no iónico. Las soluciones o dispersiones de partida resultantes fueron luego diluídas utilizando una mezcla de agua y agente tensioactivo para obtener la concentración deseada de compuesto de estaño al tiempo que se mantenía la concentración de agente tensioactivo en 100 partes por millón (ppm). Las muestras que probaron ser difíciles de emulsificar fueron homogeneizadas utilizando un molino de coloides u homogeneizador tisular.

2.- Evaluación de la eficacia de compuestos de tris(ciclohexilalcohol)estaño contra organismos específicos.

25  
31.10.73.

La eficacia de los compuestos de triorga-

419331



noestaño de este invento como fungicidas y acaricidas fue investigada y los resultados están resumidos en el siguiente párrafo.

5 Los organismos de ensayo empleados fueron:

Hongos: oidio de judías, cercóspora de arroz (*helminthosporium*), mildiu del manzano y roña del manzano

10 Acaros: araña de dos manchas (*tetranychus telarius*)

El sistema de evaluación empleado para determinar la represión de los organismos estaba basado en una escala numérica en que una calificación de 10 indicaba una represión de 100% (ningún organismo superviviente) y una calificación de 0 indicaba ninguna represión, es decir la planta estaba gravemente infestada con el organismo. La calificación de represión empleada para hongos es una función de la fracción del área total de hojas que está sin afectar por el hongo en cuestión.

20 A.- Oidio de judías

Plantas de judía verdes y tiernas con hojas primarias enteramente expandidas son inoculadas con esporas del hongo de oidio (*erysiphe polygona*) 48 horas antes de la aplicación de bromuro de tris(ciclohexilmetil)estaño. El compuesto de estaño es aplicado en las

31.10.73.

419331



concentraciones indicadas en la siguiente tabla colocan  
do las plantas sobre una mesa giratoria y rociándolas  
con la formulación que contiene el compuesto de triorga  
noestaño. Cuando el rociado depositado se seca, las  
5 plantas son colocadas en un invernadero durante un perío  
do entre 7 y 10 días, en cuyo momento se evalúa la can-  
tidad de oidio sobre las hojas primarias. Las plantas  
no tratadas con ninguna de las formulaciones sirven co-  
mo testigos, que exhiben una calificación de 0. Las for  
10 mulaciones ensayadas contenían 100, 50 y 25 partes por  
millón (ppm) de bromuro de tris(ciclohexilmetil)estaño.

	<u>CONCENTRACION DE COMPUESTO DE ESTAÑO (P.P.M.)</u>	<u>CALIFICACION DE REPRESION</u>
	100	10
15	50	7,3
	25	6,3

El bromuro de tris(ciclohexilpropil)esta-  
ño exhibió una calificación de represión de 8 con una  
concentración de 100 partes por millón.

20 Ninguna de las formulaciones ensayadas da  
ñó a la planta de judía en ninguna extensión significa-  
tiva.

B. Cercóspora de arroz (helminthosporium)

Plantas de arroz son rociadas con una for  
mulación que contiene 100 partes por millón de bromuro  
25  
31.10.73.

419331



de tris(ciclohexilmetil)estaño. Tan pronto como se hubo  
secado el rociado, las plantas son inoculadas con una  
suspensión de esporas de helminthosporium y son coloca-  
das en una cámara de incubación durante 24 horas, des-  
5 pués de lo cual son retiradas y mantenidas en reposo  
hasta que se han desarrollado lesiones. Igual que en la  
parte A, las plantas no tratadas con el compuesto de en-  
sayo sirven como testigo, que exhibe una calificación  
de 0, mientras que las plantas tratadas exhiben una ca-  
10 lificación de 9.

C. Mildiú del manzano

Semillas de manzano que habían sido alma-  
cenadas a 40C durante 60 días fueron luego plantadas en  
tierra pasterizada. Cuando las plantículas estaban en  
15 la etapa de quinta hoja, las plantas fueron rociadas con  
formulaciones que contenían bromuro de tris(ciclohexil-  
metil)estaño, después de lo cual fueron colocadas entre  
plantículas de manzano que estaban gravemente afectadas  
por mildiú. Las plantas rociadas fueron calificadas con  
20 respecto al desarrollo de mildiú 15 días después de la  
exposición inicial, después de lo cual las plantas fue-  
ron rociadas de nuevo. (Las calificaciones se efectuaron  
20 y 35 días después del primer rociado).

31.10.73.

419331



	<u>CONCENTRACION</u> <u>(P.P.M.)</u>	<u>DIAS QUE SIGUEN AL</u> <u>ROCIADO INICIAL</u>	<u>CALIFICACION DE</u> <u>REPRESION</u>
5	250	15	8,1
		35	7,0
		50	4,7
10	50	15	7,3
		35	5,2
		50	2,3
15	10	15	4,0
		35	1,7
		50	2,3

D. Roña del manzano

15 Hojas de manzano congeladas que habían sido infestadas con esporas de conidias fueron sumergidas en agua fría durante alrededor de 30 minutos, después de lo cual la fase líquida fue filtrada a través de una única capa de gasa. Un cierto número de plantícu

20 las de manzano que se encontraban en la etapa de quinta hoja fueron rociadas con el agua que contenía las esporas de conidias dispersadas. Las plantículas fueron almacenadas en un ambiente de alta humedad [humedad relativa (H.R.) = 100%] a la temperatura ambiente durante dos días, después de lo cual fueron almacenadas a una

25 temperatura de  $24 \pm 3^{\circ}\text{C}$  durante 7 días y luego en el am

31.10.73.

419331



biente de alta humedad durante un período durante 1 y 2 días, y finalmente a  $24 \pm 3^{\circ}\text{C}$  durante 10 a 15 días, tiempo durante el cual fueron cosechadas las hojas infestadas. Las hojas fueron extraídas con agua fría con el fin de preparar una solución de partida que, cuando fue observada bajo un microscopio con un aumento de 100 veces, exhibió un campo que contenía no menos de 20 esporas de conidias.

Las plantas a ensayar fueron rociadas con una formulación líquida que contenía bromuro de tris(ciclohexilmetil)estaño. La formulación fue preparada del modo que anteriormente se describe. Después de que el disolvente se hubo evaporado, las hojas fueron rociadas con la suspensión de esporas de conidias preparada tal como se describe en el párrafo precedente. Luego las plantas fueron colocadas en una cámara de alta humedad (100% de H.R.) a la temperatura ambiente durante dos días, después de lo cual fueron almacenadas en condiciones de humedad ambiente y a una temperatura de  $24 \pm 3^{\circ}\text{C}$  hasta que se observó evidencia de roña del manzano sobre el testigo no tratado, tal como se indicó por lesiones parduzcas sobre las hojas. Los resultados del ensayo están resumidos abajo.

31.10.73.

419331



	<u>CONCENTRACION DE COMPUESTO DE ENSAYO EN FORMULACION PARA RO CIAR (P.P.M.)</u>	<u>CALIFICACION DE CONTROL</u>
	250	8,3
	50	7,0
5	12,5	6,8
	0 (testigo)	0

E. Araña de dos manchas (*Tetranychus telarius*)

Plantas de judía fueron rociadas con formulaciones que contenían bromuro de tris(ciclohexilmetil)es

10 taño en concentraciones de 50 y 200 ppm. Entre uno y tres días después del rociado un cierto número de arañas en la etapa ninfaria y arañas adultas fueron transferidas sobre la superficie superior de las hojas de planta. Las plantas permanecieron sin perturbar a  $24 \pm 3^{\circ}\text{C}$  durante

15 un período entre 12 y 14 días después de la exposición a los ácaros, en cuyo momento se observaron los porcentajes de ácaros en la etapa ninfaria y adultos muertos y los resultados fueron registrados como el ensayo de represión inicial. El efecto a largo plazo del compuesto

20 de estaño fue evaluado colocando una nueva tanda de ácaros adultos y en etapa ninfaria sobre las hojas de planta de judía después de las observaciones iniciales. No se aplicó nada de compuesto de triorganoestaño adicional. Los porcentajes de ácaros en la etapa ninfaria y adultos muertos fueron observados de nuevo entre 12 y 14 días

25  
31.10.73.

419331



después de la segunda aplicación de ácaros y los resultados fueron registrados como ensayo de represión residual.

5	<u>CONCENTRACION DE COMPUESTO DE ES- TAÑO EN EL ROCIA DO (P.P.M.)</u>	<u>REPRESION INICIAL</u>	<u>REPRESION RESIDUAL</u>
	200	9,4 (A); 5,1 (N)	9,3 (A); 9,3 (N)
	50	2,6 (A); 3,1 (N)	2,5 (A); 3,9 (N)

10 A = Acaros adultos; N = ácaros en la etapa ninfaria.

Ninguna de las formulaciones para rociar empleadas en cualquiera de los precedentes ensayos provocó ningún daño importante a las plantas. Si bien todos los compuestos empleados para determinar la actividad biológica eran bromuros de triorganoestaño, se espera que otros derivados incluyendo fluoruros, cloruros, hidróxidos, carboxilatos, mercaptidas, alcoxidos, fenó-  
15 xidos, óxidos, sulfuros y sulfatos sean al menos igualmente eficaces para combatir hongos y ácaros, ya que se ha mostrado que el radical aniónico de los presentes  
20 compuestos de triorganoestaño, representado por X e Y en las fórmulas genéricas precedentes, tienen poco efecto, si lo tienen, sobre el grado de actividad biológica exhibido por el compuesto a menos que el anión propiamente dicho posea importante actividad biológica.  
25

31.10.73.

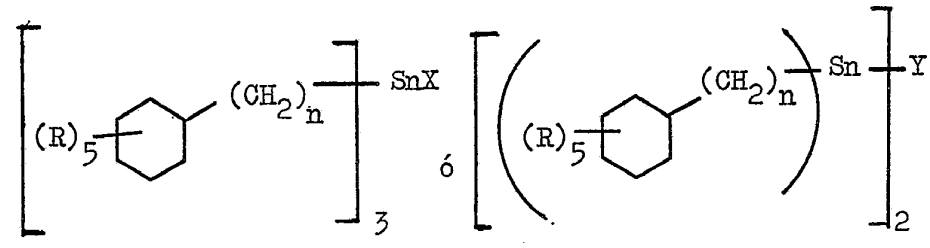


5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 5 de Octubre de 1972, bajo el Nº 295.137, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un método para preparar nuevos compuestos de tris(ciclohexilalcohol)estaño de la fórmula general:



13 en donde cada R se selecciona individualmente del grupo  
3-3-75.

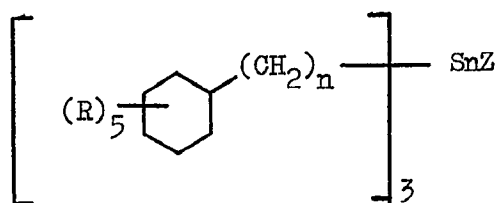
*Rg*

419331

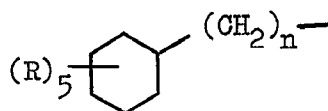
20



consistente en átomos de hidrógeno y radicales alcohilo  
lineales y ramificados que contienen entre 1 y 8 átomos  
de carbono, X representa un radical monovalente selec-  
cionado del grupo que consiste en cloro, bromo, flúor,  
5 hidroxilo, carboxilato, fenoxi, alcoxi (OR') y mercapti-  
da (-SR'), en donde R' representa un radical alcohilo que  
contiene entre 1 y 12 átomos de carbono, inclusive; Y se  
selecciona del grupo consistente en oxígeno, azufre y  
radicales sulfato y n representa un número entero entre  
10 1 y 5, inclusive; procedimiento que comprende las opera-  
ciones de hacer reaccionar un compuesto de tetraorganoes-  
taño de la fórmula general:



en la que R y n tienen los significados que se han defi-  
nido anteriormente y Z es un radical hidrocarbonado se-  
15 leccionado del grupo que consiste en:



3-3-75.

Ag

419331



alcoholo y alqueno, conteniendo los dos últimos radicales 1 a 8 átomos de carbono, y fenilo, con bromo, y, si se desea, convertir el bromuro de tris(ciclohexilalcohil)estaño resultante en: (a) el cloruro correspondiente por reacción con cloro gaseoso, o a través del óxido o el hidróxido con ácido clorhídrico acuoso; (b) el fluoruro correspondiente por reacción con fluoruro de potasio o ácido fluorhídrico, o a través del óxido o el hidróxido por reacción con ácido fluorhídrico; (c) el hidróxido correspondiente por reacción con un hidróxido de metal alcalino acuoso; (d) el carboxilato correspondiente por reacción con un ácido carboxílico en presencia de un aceptor de ácido o con una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico, o a través del óxido o el hidróxido por reacción con un ácido carboxílico o un anhídrido; (e) el fenóxido correspondiente por reacción con un fenóxido de metal alcalino o con fenol en presencia de un aceptor de ácido, o a través del óxido o el hidróxido por reacción con fenol; (f) el alcóxido correspondiente por reacción con un alcóxido de metal alcalino, o con un alcohol en presencia de un aceptor de ácido, o a través del óxido o el hidróxido por reacción con un alcohol; (g) la mercaptida correspondiente por reacción con un alcoholmercaptano en presencia de un aceptor de ácido, o a través del óxido o el hidróxido por reacción

5

10

15

20

25

3-3-75.

pe

419331



con un alcoholmercaptano; (h) el óxido correspondiente por reacción con un hidróxido de metal alcalino alcohólico; (i) el sulfuro correspondiente por reacción con un sulfuro de metal alcalino, o a través del óxido o el hidróxido con sulfuro de hidrógeno; o (j) el sulfato correspondiente por reacción con un sulfato de metal alcalino, o a través del óxido o el hidróxido por reacción con ácido sulfúrico acuoso.

2<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en que cada R representa un átomo de hidrógeno.

3<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en que X está seleccionado del grupo que consiste en radicales bromo, cloro y acetato.

4<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en que Y es oxígeno.

5<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en que n es 1, 2 ó 3.

6<sup>a</sup>.- Un método para preparar nuevos compuestos de tris(ciclohexilalcohol)estaño.

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

Rey

419331



Esta Memoria consta de treinta y dos ho-  
jas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

20 MAR. 1975

Alberto de ~~Alvarez~~

Por Poder

3-3-75.

G.D.S.

Reg