

42 1 1 0 0



F.C.-2-10-75

P.- 56.037

A-293-o/S

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.<sup>2</sup>: C07F/A01N

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de M & T INTERNATIONAL B.V.

entidad holandesa

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

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS DE DICICLOHE-  
XILFENILESTAÑO". (Clase Internacional C07f)

26.12.73  
H.M.C.

- 1 -

421100



Esta invención se refiere a un método para reprimir hongos y ácaros, que utiliza compuestos de diciclohexilfenilestaño. Los organismos contra los cuales son efectivos los compuestos, son responsables de una proporción considerable de los daños anuales a las cosechas agrícolas, en particular de los tomates, las manzanas y el arroz. A lo largo de los años, los hongos y los ácaros han desarrollado cierta resistencia a muchos productos químicos que habían sido efectivos previamente para combatirlos.

5

10 El desarrollo de cepas resistentes ha obligado a realizar investigaciones en busca de nuevos acaricidas y fungicidas. Algunos compuestos de triorganoestaño reprimen eficazmente estas plagas; sin embargo, con pocas excepciones esta clase de compuestos es relativamente no selectiva

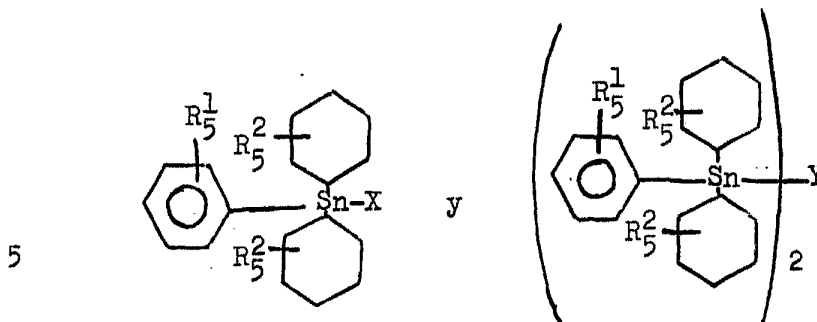
15 cuando se aplica a cosechas vegetales deseables, en el sentido de que si bien puede reprimirse el organismo que ataca a la planta, la planta propiamente dicha es destruida en muchos casos, o gravemente dañada.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

20 Se ha encontrado ahora que los derivados de diciclohexilfenilestaño de las fórmulas generales

26.12.73  
H.M.C.

421100



reprimen eficazmente los hongos y los ácaros, y en cambio no deterioran sustancialmente a las plantas a las que se aplican cantidades eficaces de estos compuestos. En las fórmulas que anteceden, cada uno de  $R^1$  y  $R^2$  se selecciona individualmente del grupo constituido por 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 constituido por cloro, bromo, flúor, hidroxilo, carboxilato, fenoxi, alcoxi ( $-OR^3$ ), y mercaptida ( $-SR^3$ ), donde  $R^3$  representa un radical alcohilo o arilo que contiene entre 1 y 12 átomos de carbono inclusive, e Y es oxígeno, azufre, o un radical sulfato.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

20 Los compuestos de dicitclohexilfenilestano de esta invención en los cuales X es bromo se preparan convenientemente haciendo reaccionar el compuesto de dicitclohexil-difenilestano con bromo. Este es un tipo bien conocido de reacción, y ha sido descrito en la bibliografía química para la preparación de numerosos otros derivados de trior-

25

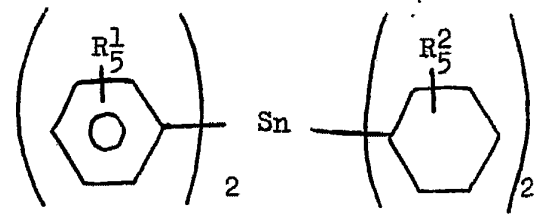


421100

ganoestaño.

Los compuestos de tetraorganoestaño que se pueden emplear para preparar el correspondiente bromuro de triorganoestaño, exhiben la fórmula genérica

5



10 Preferiblemente, el compuesto de tetraorganoestaño se disuelve en un disolvente adecuado o en una mezcla adecuada de disolventes, a los que se añade gradualmente una solución de bromo. Los disolventes adecuados incluyen alcoholes que contienen entre 1 y 8 átomos de carbono e hidrocarburos halogenados líquidos. Cualquier compuesto que sea líquido a la temperatura de la reacción y que no reaccione con el bromo o con el compuesto de tetraorganoestaño puede emplearse como disolvente para el compuesto de tetraorganoestaño. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene por debajo de la temperatura ambiente, preferiblemente entre -30 y 25°C, durante la adición del bromo para controlar el grado de disociación de radicales hidrocarburos, y maximizar el rendimiento del producto deseado. Se cree que la reacción transcurre de acuerdo con la ecuación siguiente:

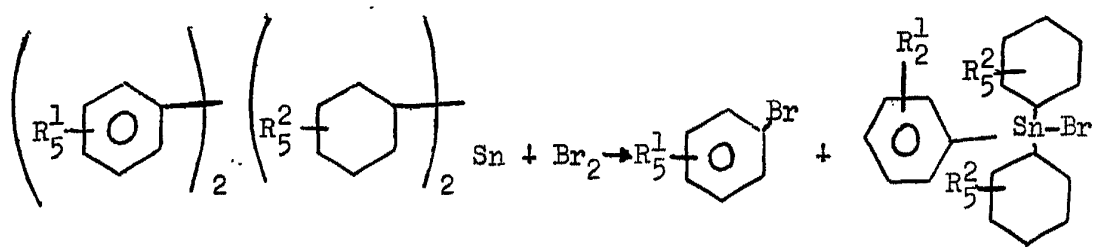
15

20

25



421100



El bromuro de diciclohexilfenilestano resultante puede ser líquido o sólido a la temperatura ambiente dependiendo de los sustituyentes R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, y puede convertirse fácilmente en otros derivados tales como el óxido o hidróxido, acetato, y sulfato, empleando reacciones conocidas. El radical aniónico deseado se puede introducir haciendo reaccionar el correspondiente bromuro, óxido, o hidróxido con el reactivo indicado en la tabla siguiente.



421100

	<u>DERIVADO DE</u> <u>ORGANOESTAÑO</u>	+ <u>REACTIVO</u> →	<u>PRODUCTO DESEADO</u>
	Bromuro	Acido carboxílico + aceptor de ácido, p.ej. piridina	carboxilato, p.ej. acetato
	"	sal de metal alcalino de ácido carboxílico	"
5	"	solución acuosa de hidróxido de metal alcalino	hidróxido u óxido
	"	alcóxido de metal alcalino o alcohol + aceptor de ácido	alcóxido
	"	fenóxido de metal alcalino o fenol + aceptor de ácido	fenóxido
10	"	fluoruro de potasio o ácido fluorhídrico	fluoruro
	"	sulfuro de metal alcalino	sulfuro
	"	sulfato de metal alcalino	sulfato
	"	mercaptano + aceptor de ácido	mercaptida
15	Oxido (o hidróxido)	ácido o anhídrido carboxílico	carboxilato
	"	alcohol (o fenol)	alcóxido (o fenóxido)
	"	ácido fluorhídrico	fluoruro
	"	ácido sulfúrico acuoso diluido (de 10 a 25% en peso)	sulfato
20	"	sulfuro de hidrógeno	sulfuro
	"	alcohol- o aril-mercaptano	mercaptida
	"	ácido clorhídrico acuoso	cloruro



421100

La identidad de los sustituyentes  $R^1$  y  $R^2$  y las condiciones en las que se almacena el compuesto determinarán si el compuesto más estable es el óxido de bis(triorganoestaño) o el correspondiente hidróxido de triorganoestaño.

Las condiciones de reacción tales como disolventes preferidos, temperaturas preferidas y tiempos de reacción preferidos para preparar los derivados resumidos en la tabla precedente son conocidas en la técnica y, por consiguiente, no requieren una descripción detallada en la presente memoria descriptiva. Un tratamiento extenso de esta cuestión está contenido en un artículo publicado por R.K. Ingham y otros, que apareció en el ejemplar de octubre de 1960 de CHEMICAL REVIEWS (págs. 459-539).

Los compuestos de dicitclohexilfenilestaño son materiales líquidos o sólidos a la temperatura ambiente, dependiendo del tipo de sustituyentes representados por  $R^1$ ,  $R^2$ , X e Y.

Los compuestos de dicitclohexilfenilestaño combaten eficazmente ácaros y hongos indeseables sin deteriorar apreciablemente a las plantas a las que se aplican los compuestos. Una sola aplicación de estos compuestos puede proporcionar una represión residual y extensa de hongos y ácaros durante un período considerable de tiempo, cuya duración depende en cierto grado de influencias



421 100

mecánicas y biológicas, con inclusión de la intemperie, pero que en ocasiones es de varios meses.

En la preparación de composiciones para ser aplicadas a plantas, el compuesto de estaño se aumenta o se modifica en muchos casos combinándolo con uno o más aditivos o coadyuvantes pesticidas empleados corrientemente, que incluyen disolventes orgánicos, agua u otros vehículos líquidos, agentes dispersantes tensoactivos, o vehículos sólidos constituidos por partículas y finamente pulverizados o divididos. Dependiendo de la concentración del compuesto de ensayo en estas composiciones, las mismas se pueden emplear bien sea directamente para reprimir los organismos o en forma de concentrados que se diluyen subsiguientemente con uno o más vehículos inertes adicionales para producir las composiciones de tratamiento finales. En las composiciones a emplear como concentrados, el compuesto de dicitclohexilfenilestaño puede estar presente en una concentración que va desde aproximadamente 5 a aproximadamente 98% en peso. Cebos, sustancias atractivas y similares se pueden incluir también para combatir los ácaros. Pueden incorporarse también otros agentes biológicamente activos que sean químicamente compatibles con los presentes compuestos de estaño.

La concentración óptima de compuestos de ensayo a emplear como sustancia tóxica en una composición para apli-

421100



cación directa al organismo o empleando su hábitat o su alimento como vehículo, puede variar con tal que el organismo se ponga en contacto con una dosis efectiva de la sustancia tóxica. El peso real del compuesto que constituye una dosis efectiva depende principalmente de la susceptibilidad de un organismo particular al compuesto de estaño. Se obtiene una represión satisfactoria del mildiu de las habichuelas con composiciones líquidas o en polvo fino que contienen 0,0004 por ciento o menos en peso de sustancia tóxica en la formulación tal como se aplica ésta a la planta. Composiciones que contienen tanto como 90 por ciento en peso de sustancia tóxica se pueden emplear algunas veces en el tratamiento de un ambiente infestado con ácaros.

En la preparación de composiciones de polvo fino, el compuesto de dicitclohexilfenilestaño se puede mezclar con un gran número de sólidos finamente divididos empleados corrientemente, tales como tierra de batán, attapulgita, bentonita, pirofilita, vermiculita, tierra de diatomeas, talco, creta, yeso, serrín, y similares. En tales operaciones, el vehículo finamente dividido se muele o se mezcla con la sustancia tóxica, o bien se humedece con una dispersión de la sustancia tóxica en un líquido volátil. Dependiendo de las proporciones de los ingredientes, estas composiciones se pueden emplear como concentra-



421100

dos y pueden diluirse subsiguientemente con sólido adicional de los tipos indicados anteriormente en esta memoria, a fin de obtener la cantidad deseada de ingrediente activo en una composición finamente molida adaptada para la

5 represión de las plagas. Asimismo, tales composiciones de polvo fino concentrado se pueden incorporar en mezcla íntima con agentes dispersantes tensoactivos tales como agentes iónicos y no iónicos emulsificantes o dispersantes para formar concentrados en forma de pulverizaciones. Tales

10 concentrados son fácilmente dispersables en vehículos líquidos para formar composiciones de pulverización o formulaciones líquidas que contienen las sustancias tóxicas en cualquier cantidad deseada. La elección del agente tensoactivo y la cantidad empleada del mismo están determinadas por la aptitud del agente para facilitar la dispersión del concentrado en el vehículo líquido a fin de producir la composición líquida deseada. Vehículos líquidos

15 adecuados incluyen agua, metanol, etanol, isopropanol, metil etil cetona, acetona, cloruro de metileno, clorobenceno, tolueno, xileno, y destilados de petróleo. Entre

20 los destilados de petróleo preferidos se encuentran aquellos que hierven casi totalmente por debajo de 204,4°C a la presión atmosférica y que tienen un punto de inflamación superior a aproximadamente 27°C.

25 Alternativamente, el compuesto de dicitclohexilfe-



421100

5      nilestaño se puede disolver en un líquido orgánico adecuado  
inmiscible en agua y un agente dispersante tensoactivo  
para producir concentrados emulsificables que se puedan  
diluir más con agua y aceite para formar mezclas de pul-  
verización en forma de emulsiones de aceite en agua. En  
tales composiciones, el vehículo comprende una emulsión  
acuosa, esto es, una mezcla de disolvente inmiscible con  
el agua, agente emulsificante y agua. Los agentes disper-  
santes preferidos que se pueden emplear en estas composi-  
10      ciones son solubles en aceite e incluyen los productos de  
condensación de óxidos de alcoholeno con fenoles y áci-  
dos orgánicos e inorgánicos, derivados de polioxietileno  
de ésteres de sorbitán, sulfonatos de alcoholarilo, éter-  
alcoholes complejos, jabones de color caoba y análogos.  
15      Los líquidos orgánicos adecuados a emplear en las compo-  
siciones incluyen destilados de petróleo, hexanol, hidro-  
carburos halogenados líquidos y aceites orgánicos sinté-  
ticos. Los agentes dispersantes tensoactivos se emplean  
usualmente en las dispersiones líquidas y en las emulsio-  
20      nes acuosas en una cantidad que va desde aproximadamente  
1 a aproximadamente 20 por ciento en peso del peso combi-  
nado del agente dispersante y la sustancia tóxica activa.

25      Cuando se opera de acuerdo con la presente inven-  
ción, el compuesto de dicitclohexilfenilestaño o una com-  
posición que contenga el compuesto se puede aplicar direc-



421100

tamente al organismo indeseable cuando se trata de reprimir ácaros, o a su hábitat o alimento de cualquier manera conveniente, es decir, por medio de espolvoreadores de mano o pulverizadores de mano o por mezclado simple con el  
5 alimento que haya de ser ingerido por los ácaros. Las aplicaciones al follaje de las plantas se realizan convenientemente utilizando espolvoreadores mecánicos, pulverizadores intensivos, y espolvoreadores de pulverización. Cuando se emplean de esta manera, las composiciones no deben  
10 contener ninguna cantidad apreciable de diluyentes fitotóxicos. En operaciones en gran escala, se pueden aplicar polvos finos o pulverizaciones de escaso volumen desde un avión.

.Los ejemplos que siguen representan las realizaciones óptimas de la presente invención conocidas hasta  
15 ahora, e ilustran la forma de realización práctica de las mismas.

#### EJEMPLO 1

Este ejemplo describe la preparación de bromuro  
20 de dicitclohexilfenilestaño.

Una solución que contenía 171,9 g (0,5 moles) de dicloruro de difenilestaño y 500 c.c. de tolueno se añadió gradualmente durante 1,25 horas a 1 litro de mezcla que contenía 1,5 moles de cloruro de ciclohexilmagnesio  
25 y tetrahidrofurano como diluyente. El recipiente de reac-

421100



5 ción estaba equipado con un agitador accionado mecánicamente, un refrigerante de reflujo enfriado por agua, un embudo de adición, termómetro y entrada de nitrógeno. Las temperaturas de la mezcla de reacción aumentaron gradualmente a 61°C durante la adición, después de lo cual se añadió una porción de 250 c.c. de tolueno.

10 La mezcla de reacción se calentó a la temperatura del punto de ebullición durante 1,5 horas, después de lo cual se enfrió a la temperatura ambiente, en cuyo momento se añadió una solución que contenía 55 g de ácido cítrico y 400 c.c. de agua. Se separó la fase orgánica y se secó combinándola con cierta cantidad de sulfato de magnesio anhidro, después de lo cual se concentró la fase líquida a presión reducida hasta que apareció turbia. La adición de 250 c.c. de metanol produjo un precipitado que se aisló y se lavó con metanol. El sólido seco pesó 207,5 g (94,5% del rendimiento teórico). Se encontró que el sólido contenía 27,27% en peso de estaño. El contenido teórico de estaño del dicitclohexildifenilestaño es 27,02%.

20 Una solución que contenía 16,0 g (0,1 mol) de bromo, 50 c.c. de metanol, y 50 c.c. de cloroformo se añadió gota a gota a una solución que contenía 43,9 g (0,1 mol) de dicitclohexildifenilestaño, 50 c.c. de metanol y 110 c.c. de cloroformo. La adición requirió 1,75 horas, durante cuyo tiempo se mantuvo la temperatura de la mezcla

25



421100

de reacción en 0°C. Cada gota de bromo se añadió sólo después que había desaparecido el color impartido por la gota anteriormente añadida. Inmediatamente después de la terminación de la adición, la solución transparente resultante se concentró a presión reducida. El residuo líquido incoloro pesaba 51,3 g y exhibía un índice de refracción ( $N_D^{25}$ ) de 1,5826. El dicitclohexildifenilestaño que no había reaccionado precipitó después de la adición de 150 c.c. de metanol para dar el producto bruto. El sólido pesó 4,0 gramos. El metanol se separó de la fase líquida a presión reducida. Se trató después el líquido con amoníaco gaseoso para precipitar el dibromuro de dicitclohexilestaño en forma del complejo amoniacal, y se separó el sólido resultante. El líquido restante se concentró a presión reducida para dar 22,2 g de un líquido que, por análisis mediante cromatografía en fase de vapor, se encontró contenía 96% en peso de bromuro de dicitclohexilfenilestaño.

EJEMPLO 2 - Preparación de hidróxido de dicitclohexilfenilestaño.

Se preparó el hidróxido de dicitclohexilfenilestaño por adición de una solución que contenía 3,0 g (0,075 moles) de hidróxido de sodio y 25 c.c. de agua a una solución que contenía 20,7 g (0,047 moles) de bromuro de dicitclohexilfenilestaño y 205 c.c. de metanol. Una vez completada la adición, se calentó la mezcla resultante a la



421100

temperatura del punto de ebullición durante una hora, después de lo cual se dejó que se enfriase a la temperatura ambiente, con agitación. Se añadió una porción de 200 c.c. de agua a la mezcla resultante, que contenía un precipitado sólido blanco. El material sólido se aisló, se lavó con agua desionizada hasta que estuvo exento de bromuro, y se secó luego en una estufa con circulación de aire. El producto pesó 16,7 g (93,8% del rendimiento teórico) y se encontró que contenía 31,65% en peso de estaño. El contenido de estaño calculado para el hidróxido es 31,31%.

ACTIVIDAD BIOLÓGICA DE LOS DERIVADOS DE

DICICLOHEXILFENILESTAÑO

1. Métodos de Evaluación General

Se evaluó el hidróxido de diciclohexilfenilestaño en forma de composiciones pulverizables preparadas por disolución o dispersión del compuesto en una mezcla agua/acetona cuya relación en peso era 90/10, que contenía una pequeña cantidad de un agente tensoactivo no iónico. Se diluyó luego la solución o dispersión concentrada resultante utilizando una mezcla agua-agente tensoactivo para obtener la concentración deseada de compuesto de estaño mientras que se mantenía la concentración de agente tensoactivo en 100 partes por millón (ppm). Las muestras que presentaron dificultades para emulsificarse, se homogeneizaron utilizando un molino coloidal o un homogeneizador



421 100

de tejidos.

2. Evaluación de la Efectividad del Hidróxido de Diciclohexilfenilestaño contra Organismos Específicos.

Se investigó la eficacia de los compuestos de triorganoestaño de esta invención como fungicidas y acaricidas, y los resultados se resumen en la sección siguiente. Los organismos de ensayo empleados fueron mildiu pulverulento de las habichuelas, roña de la manzana y el ácaro araña de dos manchas.

El sistema de clasificación empleado para determinar el grado de represión de los organismos estaba basado en una escala numérica en la cual una clasificación de 10 indicaba 100% de represión (inexistencia de organismos supervivientes) y una clasificación de 0 indicaba ausencia total de represión, esto es, que la planta estaba intensamente infestada con el organismo. La clasificación de represión empleada para el mildiu de las habichuelas y la roña de la manzana es una función de la fracción del área total de las hojas que no está afectada por estos hongos.

A. Mildiu Pulverulento de las Habichuelas

Plantas de habichuelas verdes tiernas, con sus hojas primarias totalmente expandidas, se inoculan con esporas del hongo del mildiu pulverulento (*erysiphe polygoni*) 48 horas antes de la aplicación del hidróxido de



421100

diciclohexilfenilestaño. El compuesto de estaño se aplica en las concentraciones indicadas en la tabla que sigue, colocando las plantas sobre una mesa giratoria y pulverizándolas, mientras que la mesa está girando, con una formulación que contiene el compuesto de triorganoestaño. Cuando el depósito pulverizado se ha secado, se colocan las plantas en un invernadero durante 28 días, durante cuyo tiempo se evalúa la cantidad de mildiu existente en las hojas primarias a intervalos de 7 días después de la aplicación de la pulverización. Como testigos se emplean plantas sin tratar, las cuales exhiben una clasificación de 1,0 ó inferior. Las formulaciones ensayadas contenían 100, 20, y 4 partes por millón (p.p.m.) de hidróxido de diciclohexilfenilestaño.

15

CONCENTRACION DIAS TRANSCURRIDOS DESDE CLASIFICACION DEL  
(p.p.m.) LA PULVERIZACION INICIAL GRADO DE REPRESION

20	100	7	10,0
		14	10,0
		21	10,0
		28	10,0

25



421100

CONCENTRACION DIAS TRANSCURRIDOS DESDE CLASIFICACION DEL  
(p.p.m.) LA PULVERIZACION INICIAL GRADO DE REPRESION

	20	7	10,0
5		14	9,8
		21	9,3
		28	8,3
<hr/>			
10	4	7	9,5
		14	5,9
		21	4,0
		28	1,9
<hr/>			

15

Ninguna de las formulaciones ensayadas era tóxica para las plantas de habichuelas.

B. Roña de la Manzana

Hojas de manzana heladas que estaban enfeñadas con esporas de conidios se sumergieron en agua fría durante aproximadamente 30 minutos, a continuación de lo cual se filtró la fase líquida a través de una capa simple de gasa rectilínea. Un cierto número de plantas jóvenes de manzana que estaban en la etapa de la quinta hoja se pulverizaron con el

25 agua que contenía las esporas de conidios dispersadas. Las

421100



plantas jóvenes se introdujeron en un ambiente de alto contenido de humedad [humedad relativa (H.R.) = 100%] a la temperatura ambiente durante dos días, después de lo cual se mantuvieron a una temperatura de  $24 \pm 3^{\circ}\text{C}$  durante  
5 te siete días, luego en el ambiente de alto contenido de humedad durante un período comprendido entre uno y dos días, y finalmente a  $24 \pm 3^{\circ}\text{C}$  durante 10 a 15 días, durante cuyo tiempo se recogieron las hojas infestadas. Se extrajeron las hojas con agua fría para preparar una so-  
10 lución concentrada que, cuando se observó bajo un microscopio con 100 aumentos, mostró un campo que contenía no menos de 20 esporas de conidios.

Las plantas a ensayar se pulverizaron con una formulación líquida que contenía hidróxido de dicitclohexilfenilestaño. La formulación se preparó como se ha descrito  
15 previamente. Una vez que se hubo evaporado el disolvente, las hojas se pulverizaron con la suspensión de esporas de conidios preparada como se ha descrito en el párrafo anterior. Las plantas se colocaron después en un ambiente de  
20 alto contenido de humedad (100% de H.R.) a la temperatura ambiente durante dos días, después de lo cual se mantuvieron en condiciones de humedad ambiente y a una temperatura de  $24 \pm 3^{\circ}\text{C}$  hasta que se observó evidencia de roña de la manzana en el testigo sin tratar, lo cual estaba indi-  
25 cado por lesiones parduscas en las hojas. Los resultados



421100

del ensayo se resumen a continuación.

	<u>Concentración del Compuesto de Organoestaño (p.p.m.)</u>	<u>Clasificación del Grado de Represión</u>
	250	9,9
5	50	9,9
	12,5	9,1

C. Acaro Araña de Dos Manchas

Se pulverizaron plantas de habichuelas con formu-  
laciones que contenían una forma dispersada de hidróxido  
de dicitclohexilfenilestaño en concentraciones de 50 y  
10 200 ppm. El tamaño de partícula de la dispersión estaba  
comprendido entre 50 y 100 micras. Entre uno y tres días  
después de la pulverización, se transfirieron cierto nú-  
mero de ácaros araña en etapa de crisálida y adultos a  
15 la superficie superior de las hojas de las plantas. Las  
plantas permanecieron tal como estaban a  $24 \pm 3^{\circ}\text{C}$  duran-  
te un período de tiempo comprendido entre 12 y 14 días  
después de la exposición a los ácaros, pasado cuyo tiempo  
se observaron los porcentajes de ácaros muertos en crisá-  
20 lida y en forma adulta, y se consignaron los resultados  
como ensayo de represión inicial. El efecto a largo pla-  
zo del compuesto de estaño se evaluó piendo una nueva  
cantidad de ácaros adultos y en etapa de crisálida sobre  
las hojas de las plantas de habichuelas después de las  
25 observaciones iniciales. No se aplicó cantidad adicional

421100



alguna de compuesto de triorganoestaño. Los porcentajes de ácaros muertos en etapa de crisálida y adultos se observaron de nuevo entre 21 y 30 días después de la aplicación inicial de los ácaros araña, y los resultados se consiguieron como el ensayo de represión residual.

<u>CONCENTRACION DE COMPUESTO DE ESTAÑO EN LA PULVERIZACION (P.P.M.)</u>	<u>REPRESION INICIAL</u>	<u>REPRESION RESIDUAL</u>
200	10 (A); 10 (C)	10 (A); 9,9 (C)
50	10 (A); 9,9 (C)	10 (A); 9,9 (C)

10 A = ácaros adultos; C = ácaros en etapa de crisálida

Aunque todos los compuestos empleados para determinar la actividad biológica eran hidróxidos de triorganoestaño, se espera que otros derivados, con inclusión de fluoruros, cloruros, bromuros, carboxilatos, mercaptidas, alcóxidos, fenóxidos, sulfuros y sulfatos sean al menos igualmente eficaces para combatir los hongos y los ácaros, ya que se ha comprobado que los radicales aniónicos de los presentes compuestos de triorganoestaño, representados por X e Y en las fórmulas genéricas precedentes, tienen un efecto escaso o nulo en el grado de actividad biológica exhibido por el compuesto a no ser que el anión propiamente dicho posea una actividad biológica significativa.

25 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 4 de Diciembre

26.12.73  
H.M.C.

421100

20 MAR 1975

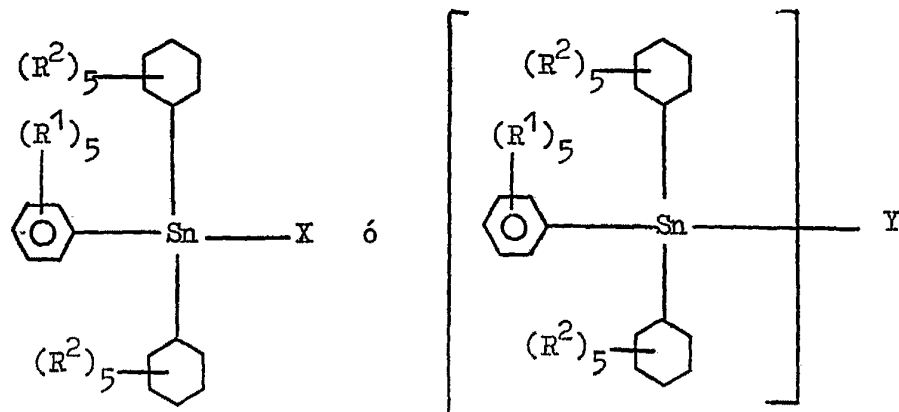
de 1972, bajo el N<sup>o</sup> 311.509, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

5

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:

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para preparar compuestos de dicitclohexilfenilestano de la fórmula general:



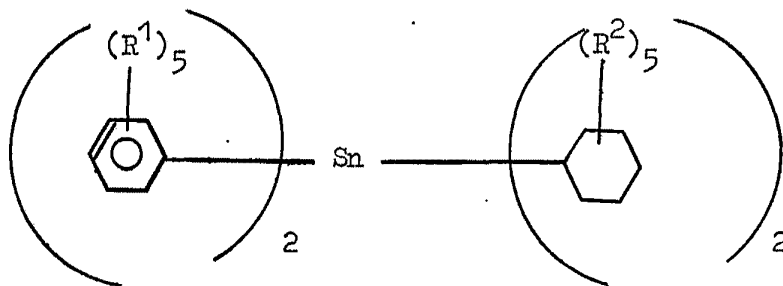
1-3-75.



421100

20 MAR 1975

en donde cada uno de  $R^1$  y  $R^2$  se selecciona 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 monovalente seleccionado del grupo que consiste en cloro, bromo, flúor, hidroxilo, carboxilato, fenoxi, alcoxi ( $-OR^3$ ) y mercaptida ( $-SR^3$ ), en donde  $R^3$  representa un radical alcohilo que contienen entre 1 y 12 átomos de carbono, inclusive, e Y se selecciona del grupo que consiste en oxígeno, azufre, radicales sulfato, y comprende las operaciones de hacer reaccionar un compuesto de dicitclohexilfenilestaño de la fórmula general:



en la que  $R^1$  y  $R^2$  tienen los significados que se han definido anteriormente, con bromo y convertir el bromuro de dicitclohexilfenilestaño resultante, si se desea, 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

1-3-75.

~~8~~



20 MAR 1975

421100

reacción con fluoruro de potasio o ácido fluorhídrico,  
o a través del óxido o hidróxido por reacción con ácido  
fluorhídrico; (c) el hidróxido correspondiente por reac  
ción con un hidróxido de metal alcalino acuoso; (d) el  
5 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 corres  
10 pondiente por reacción con un fenóxido de metal alcali  
no 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 al  
cóxido de metal alcalino o con un alcohol en presencia  
15 de un aceptor de ácido, o a través del óxido o el hi  
dróxido 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 óxi  
do o el hidróxido por reacción con un alcoholmercaptano;  
20 (h) el óxido correspondiente por reacción con un hidró  
xido de metal alcalino alcohólico; (i) el sulfuro co  
rrespondiente por reacción con un sulfuro de metal alca  
lino, o a través del óxido o el hidróxido con sulfuro  
de hidrógeno; o (j) el sulfato correspondiente por reac  
25 ción con un sulfato de metal alcalino, o a través del

1-3-75.



20 MAR 1975

421100

— óxido o el hidróxido por reacción con ácido sulfúrico acuoso.

5

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el cual cada uno de  $R^1$  y  $R^2$  representa un átomo de hidrógeno.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que X se selecciona del grupo constituido por cloro, bromo, acetato, y radicales hidroxilo.

10

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que Y es oxígeno.

5ª.- Procedimiento para preparar compuestos de dicitclohexilfenilestaño.

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

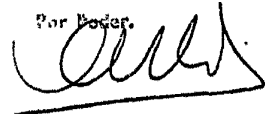
15

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

Madrid,

20 MAR. 1975

P.A. Oscar de Elzaburu  
Por Poder.



13-3-75  
VGD.

- 25 -

