

Int. Cl.:	A01N
-----------	------

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS BETA-HALO-
GENETILSILANOS" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG,
residente en BASILEA (Suiza)

= . =

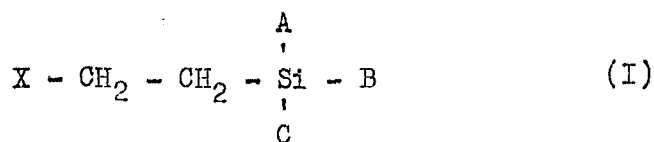
MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos agentes y procedimientos para regular el crecimiento de los vegetales con empleo de nuevos beta-halogenotilsilanos como materias activas, a los nuevos beta-halogenotilsilanos y al procedimiento para preparar estos silanos.

5.

Los beta-halogenotilsilanos contenidos como materias activas en los nuevos agentes corresponden a la fórmula I :

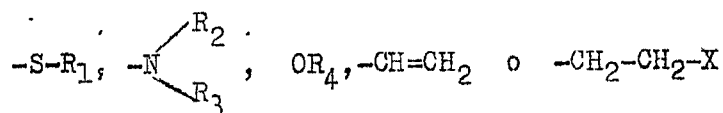
BAD ORIGINAL



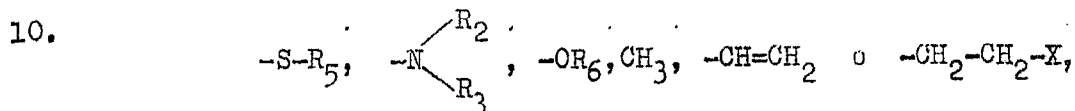
en la que

5. X significa cloro o bromo ;

A significa un radical

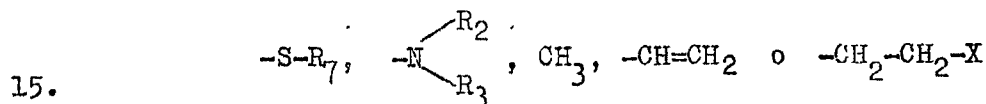


B significa un radical



y

C significa un radical



con la condición de que sólo uno de los símbolos A y B puede significar un radical $-OR_4$ o respectivamente $-OR_6$ en el caso de que C represente el grupo metílico.

20. R_1, R_5 y R_7 significan, independientemente uno de otro, radicales alquílicos; radicales alquílicos sustituidos por alcoxicarbonilo, fenilo, cicloalquilo o por radicales heterocíclicos; radicales alquénílicos, alquínílicos, cicloalquílicos y cicloalquénílicos; radicales fenílicos, eventualmente monosustituidos o polisustituidos por alquilo, alcoxilo, alquiltio y/o halógeno; y radicales bencílicos, eventualmente monosustituidos o polisustituidos por alquilo, alcoxilo, alquiltio y/o halógeno.

R_3 significa alquilo, que puede estar sustituido por alcoxilo, alquiltio, fenilo, cicloalquilo o por un radi-

cal heterocíclico; cicloalquilo, cicloalqueno, alqueno o alquino; fenilo, eventualmente monosustituido o polisustituido por alquilo, alcoxilo, alquiltio y/o halógeno; y bencilo, eventualmente monosustituido o polisustituido por alquilo, alcoxilo, alquiltio y/o halógeno.

5.

R_2 significa hidrógeno o lo mismo que R_3 ; pero R_2 y R_3 , junto con el átomo de nitrógeno vecino, pueden formar también un sistema cíclico saturado o insaturado.

R_4 y R_6 significan, independientemente uno de otro, radicales alquílicos; radicales alquílicos sustituidos por halógeno, alcoxilo, alcanoiloxilo, ariloxilo, ariloxilo, alcoxialcoxilo, alquenoiloxilo, feniloxilo, cicloalquilo, alquiltio y/o alcóxicarbonilo; alqueno o halógenalqueno; alquino, cicloalquilo o cicloalqueno; radicales fenílicos, eventualmente monosustituido o polisustituidos por ciano, nitro, alquilo, halógenalquilo, alcoxilo, alquiltio, alcanilo y/o alcóxicarbonilo; y radicales bencílicos, eventualmente monosustituidos o polisustituidos por alquilo, alcoxilo y/o halógeno.

15.

20.

El símbolo R_4 pueden representar también el grupo $-CO-R_8$, en el que R_8 denota un radical alquílico, alquénico o alquínico, un radical halógenalquílico o halógenalquénico, un radical alquílico o alquénico sustituido por fenilo (donde fenilo puede estar sustituido por alquilo, alcoxilo y/o halógeno), un radical alcoxialquílico, alcóxicarbonilalquílico o benzoalquílico, un radical alquílico sustituido por cicloalquilo, un radical fenílico (este último, eventualmente, sustituido por halógeno, alquilo inferior o alcoxilo inferior) y, por último un

25.

radical heterocíclico pentagonal o hexagonal.

- Por radicales alquílicos deben entenderse radicales de cadena lineal o ramificada que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario, n-hexilo, n-octilo, n-dodecilo, n-octadecilo, etc. En particular los radicales alquílicos de cadena lineal y ramificados que tienen de 1 a 8 átomos de carbono forman la porción alquílica de los sustituyentes de alcoxilo, alquiltio o alcoxicarbonilo de un radical alquílico o de un radical fenílico. En el caso de los radicales halogen-alquílicos, se trata de radicales alquílicos con 1 a 6 átomos de carbono, los cuales pueden estar substituidos por fluor, cloro y/o bromo, como, por ejemplo, trifluorometilo, 2-cloro etilo, 6-clorohexilo, etc. Por radicales alquénílicos se entienden los radicales de cadena lineal o ramificados que tienen de 3 a 18 átomos de carbono; por ejemplo, radicales de propenilo, butenilo, octenilo, decenilo y heptadecenilo.

- Estos radicales alquénílicos pueden estar monosubstituidos o polisubstituidos por halógeno, como fluor, cloro, bromo y/o yodo. La porción alquénílica de los radicales alquénílicos está formada por radicales alquénílicos con 3 a 6 átomos de carbono. Los radicales alquínílicos presentan preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono en cadena lineal, como, por ejemplo, 2-propinilo, 2-butinilo o 3-hexinilo. Por radicales cicloalquílicos y cicloalquénílicos debe entenderse radicales monocíclicos o policíclicos con 3 a 12 átomos de carbono, como, por ejemplo, ciclopropilo, ciclo-pentilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, bicicloheptilo, etcétera.

- Los beta-halogenetilsilanos de la fórmula I influyen de diversa manera en el crecimiento de las partes aéreas y subterráneas de los vegetales y tienen escasa toxicidad para los animales de sangre caliente. Estas materias activas
5. no suscitan alteraciones morfológicas ni lesiones que tengan por consecuencia el perecimiento de la planta. Estos compuestos no son mutágenos. Su acción es distinta de la de una materia activa herbicida y de la de un abono. La acción corresponde más bien a los efectos que pueden observarse en
 10. la aplicación de etileno a diversas partes de los vegetales. Sabido es que la propia planta produce etileno en diverso grado en diferentes estadios de desarrollo, especialmente antes del proceso de maduración de los frutos, durante él y al final de período de vegetación, cuando se desprenden los
 15. frutos y las hojas, Dado que la influencia por medio de substancias químicas sobre la maduración, el desprendimiento de los frutos y el desprendimiento de las hojas tiene grandísima importancia económica para el cultivo de fruta, frutos cítricos, ananás y algodón, se han buscado compuestos con
 20. los cuales puedan lograrse tales efectos sin irrogar ningún perjuicio a las plantas tratadas. Así se han dado a conocer en el ínterin diversas clases de sustancias con las cuales han podido conseguirse algunos de dichos efectos sobre el crecimiento, pero su amplitud de acción no corresponde en
 25. absoluto a la del etileno.

Se conocen ya compuestos que en determinadas condiciones desprenden etileno. Pero tales compuestos, o bien son relativamente inestables frente a las influencias climáticas, por ser muy sensibles a la hidrólisis, o bien re-

- sultan fitotóxicos. En la patente sudafricana número 68/1036 se describen derivados de ácidos beta-halogenetil-fosfónico como materias activas reguladoras del crecimiento vegetal. Estos compuestos se descomponen en la planta y sobre la planta desprendiendo etileno y se asemejan por lo tanto al etileno en la acción y la amplitud de la acción. Sin embargo, a causa de su escasísima estabilidad, los derivados de ácido fosfónico no pueden satisfacer las exigencias que se les plantean. Como que únicamente son estables en medio ácido (más exactamente, en una gama de pH inferior a 5), deben estabilizarse ya los concentrados de materia activa, mediante adición de ácidos. Pero esta adición de ácidos limita el campo de aplicación de estas materias activas en virtud de los efectos fitotóxicos. Además, el almacenamiento de concentrados de materia activa tan sensibles tropieza con dificultades.

- Se conocen asimismo como materias activas herbicidas halogenalquil-metil-silanos (véanse las patentes norteamericanas número 3.390.976 y 3.390.977 y J. K. Leasure y col., J. Med. Chem. 9, 949 - 1966-). El betacloroetil-metil-dimetoxisilano ha sido preparado por J. K. Leasure y col. (loc. cit.), pero carece de toda acción herbicida. La patente norteamericana número 3.183.076 describe alfa-cloroetilmetil-dialcoxi-silanos, los cuales pueden utilizarse para facilitar la germinación, el desprendimiento de las hojas, etc.

El invento que aquí se expone atañe a nuevos agentes que contienen como materias activas beta-halogenetilsilanos y que actúan en los diversos estadios de desarrollo ve-

- getal estimulando o retardando el crecimiento de las plantas. Estos agentes pueden contener las materias de vehículo, los agentes de distribución, los agentes antiactínicos y los estabilizadores de la oxidación que son habituales. Con los
5. nuevos agentes se influye en el crecimiento vegetativo de las plantas y la capacidad de germinación y se favorece la inflorescencia, el desarrollo de los frutos y la formación de tejidos separadores. En las monocotiledóneas se ha demostrado un aumento de la macolladura y de la ramificación, con
 10. disminución simultánea del crecimiento longitudinal. Además, en las plantas tratadas se ha reforzado el tejido intersticial de los tallos. La formación de pimpollos indeseados se reduce muchísimo en diversas clases de plantas; por ejemplo, en las vides se inhibe el crecimiento vegetativo. Los nuevos
 15. compuestos actúan también favoreciendo la secreción; por ejemplo, en la Hevea brasiliensis se fomenta el flujo de látex, efecto que tiene gran importancia económica. Como han demostrado los ensayos, se favorece el enraizamiento de los plantones y las estacas, así como la formación de tubérculos
 20. en las patatas. Además, se produce simultáneamente la brotación de los rizomas durmientes, lo cual es muy importante en diversas malas hierbas vivaces, como la grama, el Johnson-gras y el Cyperus, que luego pueden aniquilarse o reprimirse por medio de herbicidas. Con las concentraciones bajas se
 25. favorece, mientras que con las altas se impide, la capacidad de germinación de la simiente, como, por ejemplo, las patatas de siembra y los frutos de vaina. Tanto uno como otro efecto son de importancia económica. Para muchas plantas de adorno y de cultivo, resulta posible regular el plazo de flora-

ción y el número de las flores. Para los ananás, este efecto desempeña un papel muy importante. Cuando todos los arbustos florecen al mismo tiempo, la recolección de ellos puede efectuarse dentro de un plazo comparativamente breve.

5. En el caso de las cucurbitáceas, se produce un corrimiento de la diferenciación del sexo de las flores en favor de las flores femeninas.

- Los ensayos han demostrado además que en los árboles frutales se produce un esclarecimiento de las flores y los frutos. Por otra parte, con las naranjas, los melones, los albaricoques, los melocotones, los tomates, las bananas, los arándanos, los higos, el café, la pimienta, el tabaco y los ananás, por ejemplo, se aceleran y mejoran la maduración y la coloración del fruto. Por la formación de tejido separador, se facilita considerablemente la abscisión de los frutos y de las hojas. Esto tiene gran importancia económica para la recolección mecánica, por ejemplo de los frutos cítricos (como las naranjas y las toronjas), las aceitunas o la fruta de hueso (como cerezas, ciruelas, melocotones, endrinas y albaricoques) o de pepita (como manzanas y peras), frutos de baya (como grosellas, frambuesas y arándanos), nueces (como la nuez de nogal o la nuez de Pacan), frutos subtropicales (como el café, los higos y la pimienta) o el algodón. Con las concentraciones altas se desfolian también las plantas de adorno, como los crisantemos, los rododendros, los claveles y las rosas.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

La medida y el tipo de la acción dependen de factores muy diversos, especialmente del tiempo de aplicación respecto al estadio de desarrollo de la planta y de la con

centración que se emplee. Pero estos factores, a su vez, son diferentes según la clase de la planta y el efecto deseado. Así, por ejemplo, los campos de cóspep se tratan durante todo el período de crecimiento; las plantas de adorno en las

5. que, por ejemplo, se ha de aumentar la intensidad y el número de las flores, se tratan antes de la constitución de las inflorescencias; y las plantas de frutos destinados al consumo o al aprovechamiento, se tratan inmediatamente después de la floración o bien a distancia correspondiente antes de la cosecha. La aplicación de estas materias activas se efectúa en forma de agentes sólidos o líquidos, tanto sobre las partes aéreas de los vegetales como dentro del terreno o sobre el terreno. Se prefiere la aplicación a las partes aéreas de las plantas, para lo cual lo más apto son las soluciones o las dispersiones acuosas. Para el tratamiento del
10. substrato de crecimiento (el terreno), además de las soluciones y las dispersiones son aptos también los agentes de espolvoreo, los granulados y los agentes de esparcimiento.
- 15.

20. La cuestión capital del desprendimiento de los frutos cítricos y las hojas de las habas con los agentes conformes a este invento se comprobó por medio de los ensayos siguientes :

25. Las materias activas, en forma de soluciones de 0,2 % y 0,4 % de concentración, se rociaron sobre ramas bien cargadas de frutos de diversos naranjos. Al cabo de 14 días se evaluaron los ensayos por el método desarrollado por W. C. Wilson y C.H. Hendershott (Proc. Am. Soc. Hort. Sc. 90, 123-129 -1967-). En él se determina en kilogramos la fuerza que hay que ejercer para el desprendimiento de un fruto.

En los ensayos de abscisión de las hojas de las habas se sumergieron segmentos de hojas de habas de la especie "Tempo" en una solución de 0,002% de materia activa y para cada materia activa se dejaron en la solución de ella, en condiciones controladas, cada vez de 4 a 8 segmentos durante 6 días. En días determinados después del inicio del tratamiento se determinó el número de abscisiones producidas (ostrangulamiento del pedúnculo en la zona de abscisión del lado de la hoja).

10. Dieron aquí resultados excelentes los ensayos con agentes que contenían las materias activas siguientes :

2-clorooctil-(dibenciltio-hexiloxi)-silano
2-clorooctil-(benciltio-dihexiloxi)-silano
2-clorooctil-(metil-benciltio-benciloxi)-silano

15. 2-clorooctil-(metil-dibencilamino)-silano
2-clorooctil-(metil-dioctadecilamino)-silano
bis-(beta-bromooctil)-divinilsilano
tris-(beta-bromooctil)-vinilsilano
tetrakis-(beta-bromooctil)-silano

20. 2-clorooctil-(dimetil-ctoxi)-silano
2-clorooctil-(dimetil-octiloxi)-silano
2-bromooctil-(dimetil-octiloxi)-silano
2-clorooctil-(dimetil-benzoxi)-silano
2-bromooctil-(dimetil-benzoxi)-silano,

25. 2-clorooctil-(dimetil-propinil-(2')-oxi)-silano
2-clorooctil-(dimetil-butenil-(2')-oxi)-silano
2-clorooctil-(dimetil-4'-metoxibenzoxi)-silano
2-clorooctil-(dimetil-acetoxi)-silano
2-clorooctil-(dimetil-4'-clorobenzoxi)-silano

- 2-clorooctil-(dimetil-2-clorooctoxi)-silano
- 2-clorooctil-(dimetil-hexinil-(3')-oxi)-silano
- 2-clorooctil-(dimetil-benciltio)-silano
- 2-clorooctil-(dimetil-octiltio)-silano
- 5. 2-clorooctil-(dimetil-bencilamino)-silano y
- 2-clorooctil-(dimetil-octadecilamino)silano

10. La preparación de los agentes conformes a este invento se realiza de manera ya conocida mediante mezcla y molturación íntimas de las materias activas de la fórmula general I con materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes inertes para las materias activas.

15. Los concentrados de materia activa dispersables en agua, o sea los polvos para aspersiones (polvos humectables), las pastas y los concentrados de emulsión, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Constan de materia activa, material de vehículo, eventualmente aditivos que estabilicen la materia activa, sustancias tensioactivas, agentes anti-espumantes y eventualmente disolventes. La concentración de materia activa en estos agentes es de 0,5 a 80%.

20. Los polvos para aspersiones (polvos humectables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad, en dispositivos apropiados, las materias activas con agentes dispersantes y materias de vehículo pulverulentas. En calidad de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, los siguientes: caolín, talco, bol, loes, creta, piedra caliza, calcita, ataclay, dolomita, tierra de diatomeas, ácido silícico precipitado, silicatos alcali-

25.

- notórricos, silicatos de aluminio sódicos y potásicos (feldspatos y mica), sulfatos de calcio y magnesio, óxido de magnesio, materias sintéticas molidas, abonos (como sulfatos amónico, fosfato amónico, nitrato amónico y urea), productos vegetales molidos (como harina de cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera, harina de cáscaras de nuez y polvo de celulosa), residuos de extracciones de vegetales, carbón activo, etc., por sí solos o en mezclas entre sí.
- 5.
10. En calidad de dispersantes pueden emplearse, por ejemplo: productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de naftalina sulfonada con formaldehído, productos de condensación de la naftalina o de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído, sales alcalinas, amónicas y alcalinotórricas del ácido ligninsulfónico, sulfonatos de alquilarilo, sales alcalinas y alcalinotórricas del ácido dibutilnaftalinsulfónico, sulfatos de alcohol grso, como las sales de hexadecanoles, heptadecanoles y octadecanoles sulfatados y las sales de ésteres polietilenglicólicos sulfatados de alcohol grso, la sal sódica de la oleil metiltaurida, el cloruro de dialquildilaaurilamonio y las sales alcalinas y alcalinotórricas de ácido grso.
- 15.
- 20.

En calidad de agentes antiespumantes entran en consideración, por ejemplo, las siliconas.

25. A estas mezclas pueden agregarse además aditivos que estabilicen la materia activa y/o materias no iónicas, anionactivas y cationactivas, que, por ejemplo, mejoren la adherencia de las materias activas a las plantas o a las partes de los vegetales (fijadores y adhesivos) y/o asogu-

- ren mejor humectabilidad (humectantes). En calidad de adhesivos entran en cuenta, por ejemplo, los siguientes: las mezclas de olefina y cal, los derivados de celulosa (metilcelulosa y carboximetilcelulosa), los éteres hidroxietilglicólicos de mono- y di-alquilfenoles con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8-9 átomos de carbono en el radical alquílico, el ácido ligninsulfónico, sus sales alcalinas y alcalinotérreas, los polietilenglicoles (carbowaxes), los éteres polietilenglicólicos de alcohol graso con 5 a 20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 18 átomos de carbono en la porción de alcohol graso, los productos de condensación de óxido de etileno o de óxido de propileno, las polivinilpirrolidonas, los alcoholes polivinílicos, los productos de condensación de urea-formaldehído y asimismo los productos de látex.

- Las materias activas se mezclan, muelen, criban y homogeneizan con los aditivos reseñados antes de manera que en los polvos para aspersiones la porción sólida no rebase de un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm y, en las pastas, de 0,03 mm.

- Para preparar concentrados de emulsión y pastas se emplean agentes dispersantes como los que se han reseñado en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. En calidad de disolventes están indicados, por ejemplo, los siguientes: cetonas, benceno, xilenos, tolueno, sulfóxido de dimetilo y las fracciones de aceite mineral que hierven en el intervalo de 120 a 350°C. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos e inertes para las materias activas.

Los agentes conformes a este invento pueden aplicarse asimismo en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa, o varias de las materias activas, de la fórmula I en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes o agua. En calidad de disolventes orgánicos pueden emplearse, solos o en mezcla entre sí, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, alquilnaftalinas o aceites minerales. Las soluciones deben contener las materias activas en una escala de concentración de 1 a 20%.

- 5.
10. Las formas de preparación sólidas (como los agentes de espolvoreo, los agentes de esparcimiento y los granulados) contienen materias de vehículo sólidas como las que se han reseñado anteriormente y, en ocasiones, aditivos para estabilizar la materia activa. El tamaño granular de las materias de vehículo alcanza convenientemente para los agentes de espolvoreo hasta 0,1 mm aproximadamente, mientras que para los agentes de esparcimiento es de 0,075 a 0,2 aproximadamente, y para los granulados, de 0,2 mm o más. Las concentraciones de materia activa en las formas de preparación sólidas imparten de 0,5 a 80 %.
- 15.
- 20.

Todos los concentrados de materia activa que se han reseñado pueden contener además estabilizadores actínicos y antioxidantes.

25. A continuación se describen algunas formas de preparación de las materias activas utilizables según este invento. Mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en peso.

Granulado.-

Para preparar un granulado al 5% se emplean las

materias siguientes :

- 5 partes de 2-cloroetil-(dimetil-2'-cloroetoxi)-silano,
- 0,25 partes de epiclorhidrina,
- 5. 0,25 partes de éter octilpoliglicólico,
- 3,50 partes de polietilenglicol ("Carbowax")
- 91 partes de caolín (de tamaño granular 0,2 a 0,8 mm).

Se mezcla la sustancia activa con la epiclorhidrina y se disuelve la mezcla con 6 partes de acetona; luego se añaden el polietilenglicol y el éter octilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín, y a continuación se evapora la acetona en vacío.

- En lugar de 5 partes de la materia activa antes citada pueden emplearse también 5 partes de 2-cloroetil-
- 15. (benciltio-di-hexiloxi)-silano o 5 partes de bis-(2-bromoetil)-divinilsilano).

Polvos para aspersiones.-

Para preparar :

- a) un polvo para aspersiones al 40 %,
- 20. b) un polvo para aspersiones al 50 %
- c) un polvo para aspersiones al 25 % y
- d) un polvo para aspersiones al 10 %,

se emplean los ingredientes siguientes :

- a) 40 partes de 2-cloroetil-(dimetil-octiloxi)-silano,
- 25. 5 partes de sal sódica del ácido ligninsulfónico,
- 1 parte de sal sódica del ácido dibutil-naftalin-sulfónico y
- 54 partes de ácido silícico;

- b) 50 partes de 2-cloroetil-(dimetil-dodeciloxi)-silano,
5 partes de sulfonato de alquilarilo ("Tinovetin B"),
5. 10 partes de ligninsulfonato cálcico,
1 parte de mezcla (1:1) de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,
20 partes de ácido silícico y
14 partes de caolín;
10. c) 25 partes de 2-cloroetil-(dimetil-4'-metoxi-benzoxi)-silano,
5 partes de sal sódica de oleilmetiltaurida,
2,5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico con formaldehído,
15. 0,5 partes de carboximetilcelulosa,
5 partes de silicato neutro de potasio-aluminio y
62 partes de caolín;
- d) 10 partes de 2-cloroetil-(dimetil-4'-cloro-benzoxi)-silano,
20. 3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos saturados de alcohol graso,
5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico con formaldehído y
82 partes de caolín;

25. Se mezclan íntimamente las materias activas con las materias suplementarias en mezcladoras apropiadas y se muele la mezcla en molinos y calandrias correspondientes. Se obtienen polvos para aspersiones que pueden diluirse con agua para formar suspensiones de cualquier concentración

que se desee. Tales suspensiones hallan empleo, por ejemplo, para la exclusión de los pimpollos indeseados, para la macolladura de los ésteres, para el enraizamiento de los plantones y las estacas, etc.

5. Pueden obtenerse polvos para aspersiones igualmente buenos si se reemplaza la materia activa en a) por 40 partes de 2-cloroetil-(dibenciltio-hexiloxi)-silano o por 40 partes de tris-(2-bromoetil)-vinilsilano; o si se reemplaza la materia activa en b) por 50 partes de 2-cloroetil-(metil-dioctadecilamino)-silano o respectivamente de bis-(2-bromoetil)-divinilsilano; o si se reemplaza la materia activa en c) por 25 partes de 2-cloroetil-(metil-benciltio-benciloxi)-silano o respectivamente de bis-(2-bromoetil)-metilvinil-silano; o, por último, si se reemplaza la materia en d) por 10 partes de 2-cloroetil-(benciltio-dihexiloxi)-silano o por 10 partes de bis-(2-bromo-etil)-dimetilsilano.

Concentrado de emulsión.-

Para preparar concentrados de emulsión al 25% se mezclan entre sí :

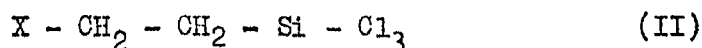
20. a) 25 partes de 2-cloroetil-(dimetil-benzoxi)-silano,
5 partes de mezclas de nonilfenolpolioxietileno y
dodocilbencensulfonato cálcico y
70 partes de xileno;
- b) 25 partes de 2-cloroetil-(dimetil-etoxi)-silano,
10 partes de mezcla de nonilfenolpolioxietileno
y dodocilbencensulfonato cálcico y
65 partes de ciclohexanona.

Este concentrado puede diluirse con agua para formar emulsiones de concentración apropiada. Tales emulsiones

son aptas para el aclaramiento de las flores y los frutos, para la maduración acelerada de los frutos y para favorecer el desprendimiento de los frutos y de las hojas.

Se obtienen concentrados de emulsión igualmente

5. buenos si se reemplaza la materia activa en a) por 25 partes de 2-cloroetil-(metilbenciltio-benciloxi)-silano o de tetrakis-(2-bromoetil)-silano; o si se reemplaza la materia activa en b) por 25 partes de 2-cloroetil-(dibenciltio-hexiloxi)-silano o de 2-bromo-etil-trivinilsilano.
10. Todos los beta-halogenetil-silanos comprendidos por la fórmula I son compuestos nuevos. La preparación de los nuevos beta-halogenetil-silanos de la fórmula I en que A, B y C no representan radicales hidrocarbúricos se efectúa, a tenor de este invento, haciendo reaccionar un beta-halogenetil-tricloro-silano de la fórmula
- 15.

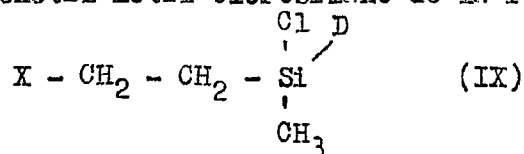


con uno, dos o tres equivalentes cada vez de uno de los mercaptanos, las aminas o los alcoholes de las fórmulas III, IV, V, VI, VII y VIII:

20. R_1SH (III) R_5SH (IV) R_7SH (V)
 R_2R_3NH (VI) R_4OH (VII) R_6OH (VIII)

La preparación de los nuevos beta-halogen-etilsilanos de la fórmula I en los que A no significa un radical hidrocarbúrico y C solo, o bien B y C a la vez, significan metilo se efectúa de manera análoga, haciendo reaccionar un beta-halogenetil-metil-clorosilano de la fórmula IX

25.

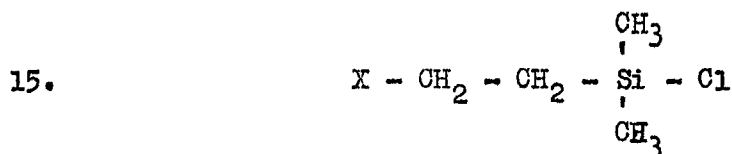


en la que

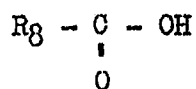
- D es metilo o cloro,
 con uno o dos equivalentes de uno de los mercaptanos, las
 aminas o los alcoholes de las fórmulas III, IV, V, VI, VII
 5. y VIII.

En las fórmulas II y IX de las materias de partida,
 X significa cloro o bromo, mientras que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅,
 R₆ y R₇ tienen el mismo significado que se les atribuyó en la
 fórmula I.

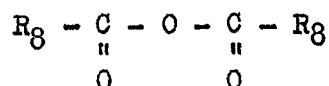
10. La preparación de los beta-halogenetil-dimetil-sila
 nos de la fórmula I (B=C=CH₃) en los que A denota el grupo
 -OR₄ se efectúa, a tenor de este invento, haciendo reaccionar
 un beta-halogenetil-dimetil-clorosilano de la fórmula



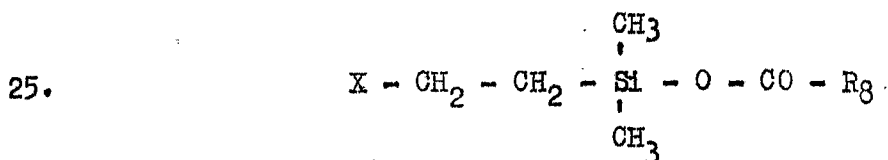
con un equivalente de un ácido de la fórmula



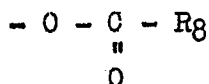
20. o de un anhídrido carboxílico de la fórmula



para formar un compuesto de la fórmula



y, si se quiere, cambiando el radical



por el radical de un alcohol de la fórmula VII



En estas fórmulas, R_4 , R_8 y X tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

- Estos procedimientos se realizan preferentemente
5. en presencia de disolventes y/o diluentes inertes para los participantes de la reacción. Sumamente aptos son los disolventes apróticos, como por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos y aromáticos (hexano, ciclohexano, benceno, tolueno y xileno), los hidrocarburos halogenados (como los etilenos clorados, el tetracloruro de carbono, el cloroformo y el
10. clorobenceno) y además los éteres y los compuestos etéreos (como el éter dietílico, el tetrahidrofurano, etc.).

- Para lograr una reacción completa, los alcoholes, los mercaptanos o las aminas empleados como participantes de
15. la reacción pueden también, utilizados en exceso, servir de disolventes o diluentes.

- Por otra parte, en muchos casos puede ser necesario agregar a la mezcla reaccional un agente aceptor de δ ido. Como tal entran en cuenta especialmente las aminas terciarias, como las trialquilaminas (por ejemplo, trietilamina), la piridina y las bases piridínicas, las dialquilaminas, etc.
- 20.

- Las temperaturas para la reacción se hallan en la escala de 0 a 100°C y el tiempo de reacción puede ser
25. de unos minutos a varios días. Depende en gran medida de la capacidad de reacción de los mercaptanos, las aminas o los alcoholes que se emplean.

Ambas materias de partida de la fórmula II en que X signifique cloro o bromo son conocidas. El beta-clo-

roetil-tricloro-silano puede prepararse, por ejemplo, mediante reacción de etil-tricloro-silano con cloro (véase L.H. Sommer y col., J. Am. Chem. Soc. 68, 1881 -1946-) y el beta-bromoetil-tricloro-silano por reacción de etil-tricloro-silano con bromo (K.W. Michael, J. Org. Chem. 34, 2832 -1969) o por adición de HBr a vinil-tricloro-silano según el método de A.I. Bourne (J. Chem. Soc., Sect. C. 1970, 1740). En calidad de catalizadores para esta reacción de adición pueden servir la luz ultravioleta, los peróxidos y los iniciadores radicálicos.

De las materias de partida de la fórmula IX se conoce el compuesto clorado en que X y D significan cloro, el cual puede prepararse, por ejemplo, mediante reacción de etil-(metil-dicloro)-silano con cloro (véase J.K. Loasure y col., loc. cit.).

Las materias de partida de la fórmula IX en las que X significa bromo y aquellas en las que X significa cloro y D significa metilo no se habían descrito hasta ahora en la literatura.

El beta-bromo-etil-metil-diclorosilano se prepara, según método ya de sí conocidos, mediante reacción de etil-(metil-dicloro)-silano con bromo de acuerdo con el procedimiento descrito por K.W. Michael (loc. cit.) para la preparación de beta-bromoetil-triclorosilano o bien mediante adición de HBr a vinil-metil-diclorosilano de manera análoga a la reacción indicada por A.I. Bourne (loc. cit.). En concepto de catalizador para estas reacciones de adición pueden servir la luz ultravioleta, los peróxidos y los iniciadores radicálicos.

Se conocen además como materias activas herbicidas halogenoalquil-metil-silanos; véanse las patentes norteamericanas nº 3.390.976 y 3.390.977 y J.K. Leasure y col., J. Med. Chem. 9, 949 (1966).

5. La patente norteamericana 3.183.076 describe alfa-cloroetil-metil-dialcoxi-silanos que pueden utilizarse para favorecer la capacidad de germinación, el desprendimiento de las hojas, etc.

10. El beta-cloroetil-(dimetil-cloro)-silano se prepara por métodos ya conocidos, mediante reacción de etil-(dimetil-cloro)-silano con cloro según el procedimiento descrito por A.D. Petrov (Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 100, 1107 - 1955 -) para la preparación de beta-cloroetil-(di-
15. etil-cloro)-silano o bien mediante adición de ácido clorhídrico a vinil-(dimetil-cloro)-silano, de manera análoga a una reacción indicada por G.H. Wagner y col. (Ind. Eng. Chem. 45, 367 -1953-).

- De manera semejante se obtiene el beta-bromoetil-(dimetil-cloro)-silano, por un método ya de sí conocido (véase K. W. Michael, J. Org. Chem., 34, 2832 - 1969 -), mediante reacción de etil(dimetil-cloro)-silano con bromo o mediante adición de HBr a vinil-(dimetil-cloro)-silano (véase A. I. Bourne, J. Chem. Soc., Sect. C. 1970, 1740).

25. En calidad de catalizadores para la adición de ácido clorhídrico a vinil-(dimetil-cloro)-silano pueden servir el cloruro de zinc y otros ácidos de Lewis.

La adición de HBr a vinil-(dimetil-cloro)-silano se favorece catalíticamente por medio de la luz ultravioleta.

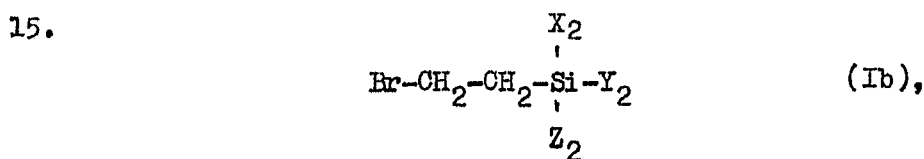
ta, los peróxidos y los iniciadores radicálicos.

Los nuevos beta-halogenetil-silanos en los que todos los símbolos A, B y C son radicales hidrocarbúricos pueden prepararse por métodos ya de sí conocidos; por ejemplo,

5. mediante reacción de etilsilanos respectivos con cloro o bromo, según el procedimiento descrito por A.D. Petrov y col. (Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. 100, -1955-) o respectivamente por K.W. Michael, (J. Org. Chem. 34, 2832 -1969-) para la preparación de beta-cloroetil-dimetil-cloro-silano o respectivamente de beta-bromoetil-dimetil-cloro-silano.

10. Pero de preferencia estos nuevos beta-halogenetilsilanos se preparan por adición de HBr o respectivamente de HCl a vinilsilanos, y más precisamente :

- los betabromoetilsilanos de la fórmula Ib



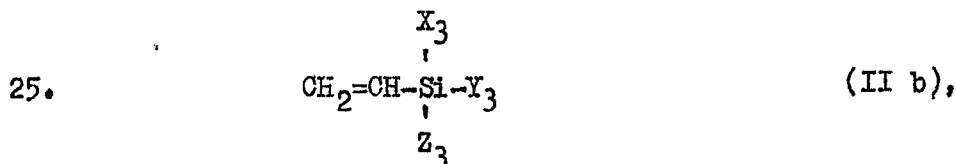
en la que

Y₂ significa -CH=CH₂ o -CH₂-CH₂-Br,

20. mientras que

X₂ y Z₂, independientemente uno de otro, significan -CH₃, -CH=CH₂ o -CH₂-CH₂-Br,

haciendo reaccionar un vinilsilano de la fórmula IIb



en la que

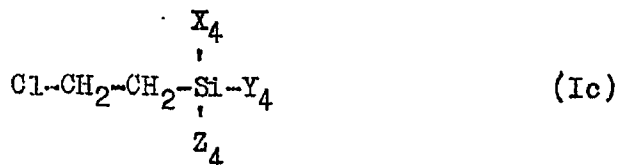
Y₃ significa -CH=CH₂,

mientras que

X_3 y Z_3 , independientemente uno de otro, significan
- CH_3 o - $\text{CH}=\text{CH}_2$,

en una relación molar de 1:1 o lo menos, con bromuro de hidrógeno;

5. - y los beta-cloroetilsilanos de la fórmula Ic



en la que

10. Y_4 significa - $\text{CH}=\text{CH}_2$ o - $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$,
mientras que

X_4 y Z_4 , independientemente uno de otro, significan
- CH_3 , - $\text{CH}=\text{CH}_2$ o - $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$,

15. haciendo reaccionar un vinilsilano de la fórmula IIb, en
una relación molar de 1:1 o lo menos, con cloruro de hidrógeno.

20. La reacción de un vinilsilano de la fórmula IIb con bromuro de hidrógeno se efectúa con ventaja bajo irradiación de luz ultravioleta y/o. en presencia de un catalizador, como peróxidos orgánicos o iniciadores radicálicos. Como ejemplos de catalizadores apropiados cabe señalar; el peróxido de dibenzilo, el peróxido de diacetilo, el peróxido de dibutilo terciario, el hidroperóxido de cumol, los compuestos dialcoxiazocicos y el azoisobutironitrilo.

25. Las temperaturas para la reacción pueden variar dentro de amplios límites según la naturaleza del producto final deseado; pero de conveniencia se hallan entre -10°C y $+150^\circ\text{C}$, y particularmente entre -10°C y $+35^\circ\text{C}$. Dado que la reacción tiene curso muy exotérmico, se actúa general-

mente con refrigeración inicial de la mezcla reaccional. También es posible efectuar la reacción con presión alta.

5. La reacción de un vinilsilano de la fórmula IIb con cloruro de hidrógeno se realiza convenientemente en presencia de un ácido de Lewis y, eventualmente, con presión elevada.

10. En calidad de ácidos de Lewis pueden emplearse los compuestos conocidos por la literatura; por ejemplo, el cloruro de aluminio, el bromuro de aluminio, el cloruro de hierro (III) el pentacloruro de antimonio, el pentafluoruro de antimonio, el tetracloruro de estaño, el cloruro de zinc y el trifluoruro de boro. Preferentemente la reacción se realiza en presencia de cloruro de aluminio.

15. Por lo general se recomienda efectuar la reacción con presión de 5 bares a lo menos y a temperatura entre 0°C y 60°C. Sin embargo, en ciertos casos es también posible actuar a la presión normal; por ejemplo, para la preparación del beta-cloroetil-trimetil-silano, ya conocido (véase Sommer y Baugham, J. Am. Chem. Soc. 83, 3346 -1961-).

20. Dos polihalogenotilsilanos en los que los diversos símbolos Hal no son idénticos pueden obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar vinilsilanos de la fórmula IIb con una mezcla de cloruro de hidrógeno y bromuro de hidrógeno, preferentemente bajo irradiación con luz ultravioleta,
25. o bien haciendo reaccionar de la manera que se ha descrito antes beta-cloroetilsilanos de la fórmula Ic, en los que uno a lo menos de los símbolos X₄, Y₄ y Z₄ representa -CH=CH₂, con bromuro de hidrógeno.

Los vinilsilanos de la fórmula IIb y el bromuro o

respectivamente cloruro de hidrógeno se utilizan según la definición en una relación molar de 1:1 a lo menos; pero de preferencia el bromuro o respectivamente cloruro de hidrógeno se emplea en un exceso de un 5 a 60% sobre la cantidad estequiométricamente necesaria.

5.

Los vinilsilanos de la fórmula IIb empleados como productos de partida son conocidos; se los puede preparar, por ejemplo, mediante acción de compuestos de Grignard sobre clorosilanos respectivos.

10.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el procedimiento de este invento. En las tablas que los acompañan están compendiados otros beta-halogenotilsilanos de la fórmula I preparados por la vía que se describe en los ejemplos.

15.

Las temperaturas están expresadas en grados centígrados, y la presión, en Torr.

EJEMPLO 1

(Preparación de un producto intermedio)

20. Se disuelven 59,4 g de 2-clorooctil-triclorosilano en 750 cc de éter dietílico absoluto. A temperatura de -5° a -10° , se añade en el curso de una hora una mezcla de 34,9 g de hexan-(1)-ol y 23,7 g de piridina absoluta, disueltos en 250 cc de éter absoluto. Se agita luego la mezcla a la temperatura del ambiente por 12 horas y a continuación se filtra y se concentra el filtrado en vacío. Después de destilación fraccionada, se obtienen 39,2 g de 2-clorooctil-(hoxiloxi-dicloro)-silano, de

25. p. o.: $69 - 72^{\circ}/0,1$ Torr.

Calculado : C 36,5 H 6,5 Si 10,7 %

Hallado : C 36,5 H 6,5 Si 11,0 %

EJEMPLO 2

(Preparación de un producto intermedio)

5. Se disuelven 59,4 g de 2-cloroetil-triclorosilano en 750 cc de éter dietílico absoluto. A temperatura de -5° a -10°, se añade en el curso de una hora una mezcla de 69,7 g de hexan-(1)-ol y 47,5 g de piridina absoluta disueltos en 250 cc de éter absoluto. Luego se agita la mezcla por 12 horas a la temperatura del ambiente, se la filtra y se concentra el filtrado en vacío. Después de destilación fraccionada, se obtienen 32,5 g de 2-cloroetil-(dihexiloxi-cloro)-silano, de
10. p. c.: 97 - 102° / 0,001 Torr, $n_{20}^D = 1,4423$

EJEMPLO 3

15. (Preparación de un producto intermedio)

Se disuelven 35,5 g de 2-cloroetil-metil-diclorosilano en 300 cc de éter dietílico absoluto. A temperatura de -5° a -10°, se añade en el curso de una hora una mezcla de 2,6 g de alcohol bencílico y 15,8 g de piridina absoluta, disueltos en 100 cc de éter absoluto. Se agita luego la mezcla a la temperatura del ambiente por 12 horas, se la filtra y se concentra el filtrado en vacío. Se obtienen 53,3 g de 2-cloroetil-(metil-benciloxi-cloro)-silano $n_{20}^D = 1,5123$

- 25.

EJEMPLO 4

Se disuelven en 400 cc de éter dietílico absoluto una mezcla de 30,3 g de trietilamina y 32,1 g de bencilamina. A temperatura de -5° a -10° se añaden en el curso de 1 1/2 a 2 horas, 19,8 g de 2-cloro-otil-tricloro-

- silano, disueltos en 100 cc de éter absoluto. Se agita la mezcla por 24 horas a 0° y luego por 12 horas a la temperatura del ambiente, se la filtra y se concentra el filtrado en vacío. Se obtienen 37 g de 2-cloroetil-(tribencilamino)-silano. $n_{20}^D = 1.5730$.
5. Calculado : Si 6,9 %
 Hallado : Si 7,1 %

EJEMPLO 5

- Se disuelven 13,2 g de 2-cloroetil-(hexiloxi-dicloro)-silano en 100 cc de éter dietílico absoluto. A -10°, se añaden en el curso de 30 minutos primeramente 12,4 g de bencilmercaptano y luego 7,9 g de piridina absoluta, disueltos en 50 cc de éter absoluto. A continuación se agita la mezcla por 2 horas a 0°, por 2 horas a la temperatura del ambiente y por 36 horas en reflujo. Se filtra la mezcla, se lava el filtrado rápidamente con agua helada, se lo seca y se lo concentra en vacío. Se obtienen 23 g de 2-cloroetil-(hexiloxi-dibenciltio)-silano. $n_{20}^D = 1.5215$
10. Calculado : Si 6,4 %
 Hallado : Si 6,3 %
15. Calculado : Si 6,4 %
 Hallado : Si 6,3 %
20. Calculado : Si 6,4 %
 Hallado : Si 6,3 %

EJEMPLO 6

(preparación de una materia de partida)

- Se enfrían 42,3 g de vinil-metil-dicloro-silano hasta temperatura de -5° a 0°. A esta temperatura y con irradiación ultravioleta, se introduce durante 30 a 40 minutos ácido bromhídrico. Terminada la absorción de ácido bromhídrico, se deja reposar la solución por una noche a la temperatura del ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno. Se obtienen 61,6 g del nuevo compuesto 2-bromoetil-(metil-
25. Calculado : Si 6,4 %
 Hallado : Si 6,3 %

-dicloro)-silano, de p.e.: 94°-96°/57 Torr.

Calculado : Si 12,6 %

Hallado : Si 13,0 %

EJEMPLO 7

5. (Preparación de una materia de partida)

Se enfría hasta temperatura de -5° a 0° una mezcla de 142,3 g de vinil-metil-diclorosilano y 1 g de AlCl₃ anhidro. A dicha temperatura y con irradiación ultravioleta se introduce durante 90 minutos ácido clorhídrico. Terminada la absorción de ácido clorhídrico, se destila el producto, a 0,1 Torr y con una temperatura máxima de 15° del baño, en un matraz refrigerado con hielo seco. Se obtienen 177,5 g del conocido 2-cloroetil-(metil-dicloro)-silano, de p.o.: 82 - 84°/68 Torr.

10. Calculado : Si 15,8 %

Hallado : Si 16,4 %

EJEMPLO 8

(Preparación de una materia de partida)

20. En una autoclave de acero de 300 cc, provista de agitador magnético, termoclemento y dispositivo refrigerador, se cargan 60 g (0,5 moles) de vinil-dimetil-cloro-silano y 0,3 g de cloruro de zinc anhidro. Después de barrer dos veces con nitrógeno, se inyecta, con agitación y en porciones, cloruro de hidrógeno hasta una presión interna de 34 bares. A continuación se calienta has 40° y se deja durante una hora, mediante refrigeración repetida, a una temperatura de 40 a 50°, mientras se completa continuamente, para mantener una presión constante de 34 bares, la cantidad consumida de cloruro de hidrógeno.

- Después del enfriamiento se sobredestila el producto de la reacción a la temperatura del ambiente y 0,1 Torr, para eliminar el catalizador de $ZnCl_2$, en un colector de refrigeración enfriada hasta -70° y a continuación se
5. fracciona a 60 Torr en una columna Vigreux de 10 cm. Se obtienen 7,1 g de 2-clorooctil-(dimetil-cloro)-silano.
Punto de ebullición: $70-72^\circ/60$ Torr.

EJEMPLO 9

(Preparación de una materia de partida)

10. Se enfrían 725 g de vinil-dimetil-cloro-silano hasta una temperatura de -5° a 0° . A esta temperatura y con irradiación ultravioleta, se introduce durante 45 a 60 minutos bromuro de hidrógeno. Terminada la absorción de bromuro de hidrógeno, se expulsa con nitrógeno el bromuro de
15. hidrógeno no reaccionado y se fracciona la solución en una columna Vigreux de 20 cm.
Se obtienen 1080 g de 2-bromooctil-(dimetil-cloro)-silano. Punto de ebullición: $65-66^\circ/13$ Torr.

20. Calculado : Si 13,39 %
Hallado : Si 13,56 %

EJEMPLO 10

- Se disuelven 60,4 g de 2-bromooctil-(dimetil-cloro)-silano en 36 g de anhídrido acético y se deja reposar la solución, cerrada, a la temperatura del ambiente durante 48 horas. Luego se la fracciona en una columna Vigreux
25. de 10 cm.
Se obtienen 19,6 g de 2-bromooctil-(dimetil-acetiloxi)-silano. Punto de ebullición: $43-44^\circ/0,6$ Torr.
Calculado : Si 12,5 %

Hallado : 12,4 %

EJEMPLO 11

5. Se disuelven 30,2 g de 2-bromooctil-dimetil-cloro-silano en 350 cc de éter dietílico absoluto. A temperatura de -5 a -10°, se añaden en el curso de 5 a 10 minutos 6,9 g de alcohol etílico y 11,9 g de piridina absoluta, ambos componentes disueltos juntos en 100 cc de éter absoluto. Se agita por una hora todavía a 0° y luego por 18 horas en reflujo. A continuación se filtra la mezcla reaccional y se concentra el filtrado en vacío.

10. Se obtienen 13,1 g de 2-bromooctil-(dimetil-etiloxi)-silano. Punto de ebullición: 67-69°/14 Torr

Calculado : Si 14,6 %

Hallado : Si 14,1 %

15.

EJEMPLO 12

20. Se disuelve en 150 cc de éter dietílico absoluto una mezcla de 10,1 g de trietilamina y 10,7 g de bencilamina. A temperatura de -5° a -10°, se añaden en el curso de una hora 15,7 g de 2-clorooctil-dimetil-cloro-silano, disueltos en 50 cc de éter absoluto. Se agita la mezcla por 24 horas a 0° y luego por 12 horas a la temperatura del ambiente y a continuación se la filtra y se concentra el filtrado en vacío.

25. Se obtienen 16,8 g de 2-clorooctil-(dimetil-bencilamino)-silano.

EJEMPLO 13

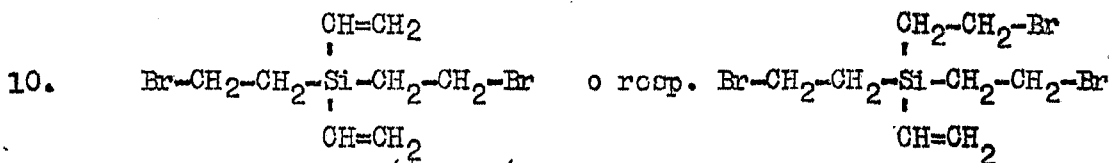
Se disuelven 15,7 g de 2-clorooctil-dimetil-cloro-silano en 200 cc de éter dietílico absoluto y, a -10°, se añaden en el curso de 30 minutos primeramente 12,4 g de

bencilmercaptano y luego piridina absoluta, disueltos en 50 cc de éter absoluto. A continuación se agita la mezcla por 2 horas a 0°, por 2 horas a la temperatura del ambiente y por 18 horas en reflujo. Luego se filtra y se concentra el filtrado en vacío.

5.

Se obtienen 19,8 g de 2-cloroetil-(dimetil-benciltio)-silano.

EJEMPLO 14



En 17,5 g (0,13 moles) de tetravinilsilano se introduce, con irradiación ultravioleta y a temperatura de -5°, una corriente vigorosa de bromuro de hidrógeno seco.

15.

Iniciada ya la reacción exotérmica, se sigue introduciendo bajo refrigeración (-5° a 0°) bromuro de hidrógeno hasta que la absorción de éste es de unos 25 g. A continuación se fracciona la mezcla reaccional a 0,001 Torr en una columna Vigreux, con lo cual se obtienen 15,3 g (40% de la teoría)

20.

de bis-(beta-bromoetil)-divinilsilano y 13,4 g (27% de la teoría) de tris-(beta-bromoetil)-vinilsilano.

Análisis:

bis-(beta-bromoetil)-divinilsilano : p.c. 0,001 78°

Calculado: C 32,2% H 4,7% Si 9,4% Br 53,7%

25.

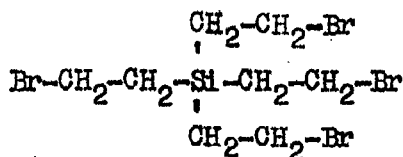
Hallado : C 32,4% H 4,7% Si 9,8% Br 53,4%

tris-(beta-bromoetil)-vinilsilano: p.c. 0,01 126°

Calculado: C 25,3% H 4,0% Si 7,4% Br 63,3%

Hallado : C 25,6% H 3,9% Si 7,8% Br 62,4%

EJEMPLO 15

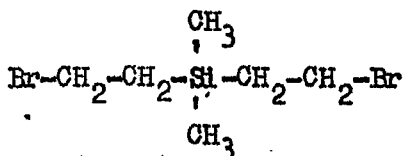


5. En 20,4 g (0,15 moles) de tetravinilsilano se introduce bromuro de hidrógeno seco, bajo irradiación ultravioleta, mientras se aumenta la temperatura de 0° a 140°. Al cabo de 5 a 6 horas, la absorción de bromuro de hidrógeno ha llegado al 93%; se enfría entonces la mezcla reaccional, con lo que cristaliza el tetrakis-(beta-bromooctil)-silano.
10. Después de la recristalización en tetracloruro de carbono, con adición de carbón activo, se obtienen 45 g (65 % de la teoría) de tetrakis-(beta-bromooctil)-silano, de punto de fusión 90-91°.

Análisis:

15.	Calculado :	C 20,9%	H 3,5%	Si 6,1 %	Br 69,5 %
	Hallado :	C 20,9%	H 3,5%	Si 6,0%	Br 69,8 %.

EJEMPLO 16

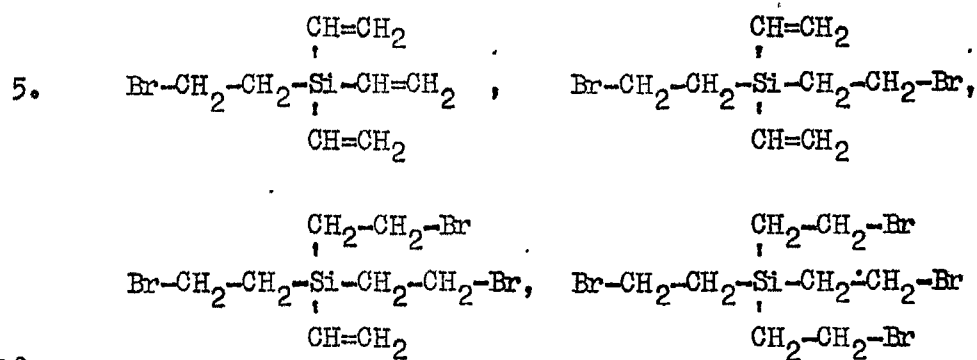


20. En 17,0 (0,151 moles) de dimetil-divinilsilano se introduce bromuro de hidrógeno seco bajo irradiación ultravioleta y a temperatura de -5 a 0°. La reacción se desarrolla muy exotérmicamente y la absorción de bromuro de hidrógeno llega ya al 99% al cabo de 30 minutos. Se fracciona el producto de la reacción a 10 Torr en una columna Vigreux y se obtienen 31,4 g (76% de la teoría) de bis-(beta-bromooctil)-dimetilsilano, de punto de ebullición 117°/10.
- 25.

Análisis :

Calculado : C 26,3 % H 5,1% Si 10,2 % Br 58,4 %
 Hallado : C 26,5 % H 5,1% Si 10,4 % Br 58,0 %

EJEMPLO 17



En 54,5 g (0,4 moles) de tetravinilsilano se introduce bajo irradiación ultravioleta y a temperatura de -5° o 0° bromuro de hidrógeno. Con refrigeración y agitación constantes de la mezcla reaccional se prosigue la aportación de bromuro de hidrógeno durante unos 90 minutos, hasta que se han absorbido alrededor de 68 g de bromuro de hidrógeno. Después de fraccionar la mezcla reaccional en una columna Vigreux de 10 cm, se obtienen los beta-bromoetilsilanos siguientes :

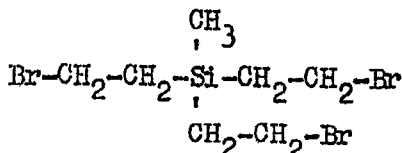
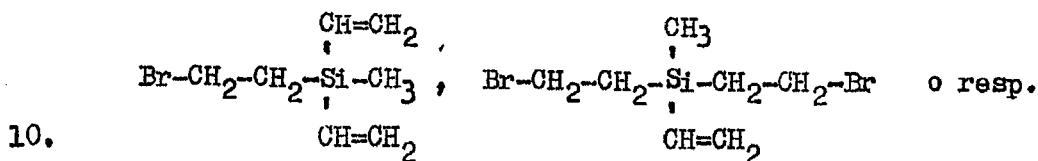
20. beta-bromoetil-trivinil-silano, de punto de ebullición 38-40°/0,005
 Rendimiento : 3 g (3,5 % de la teoría)
- bis-(beta-bromoetil)-divinilsilano, de punto de ebullición 76-78°/0,001
 Rendimiento: 37,2 g (31,5% de la teoría)
25. tris-(beta-bromoetil)-vinilsilano, de punto de ebullición 134-137°/0,05
 Rendimiento: 54,6 g (36,4 % de la teoría).

Del residuo de la destilación pueden obtenerse

todavía, mediante recristalización en ciclohexano o n-hexano, 4 g (2,2% de la teoría) de tetrakis-(beta-bromoetil)-silano; punto de fusión 91°.

5. Para emplearlos en los agentes conformes a este invento, no se necesita la mayoría de las veces la resolución de los beta-bromoetilsilanos obtenidos.

EJEMPLO 18



15. En 50 g (0,4 moles) de metil-trivinilsilano se introduce a temperatura de -10° a +35° y con irradiación ultravioleta bromuro de hidrógeno durante 4 horas, hasta que puede consignarse un incremento de peso de 79 g. Después de fraccionar la mezcla reaccional en una columna Vigreux de 10 cm. se obtienen los beta-bromoetilsilanos siguientes :

20.

beta-bromoetil-metil-divinilsilano, de punto de ebullición 34-37°/0,01

Rendimiento : 3,3 g (4% de la teoría)

bis-(beta-bromoetil)-metil-vinilsilano, de punto de ebullición 79-80°/0,01

25.

Rendimiento: 49,7 g (44% de la teoría)

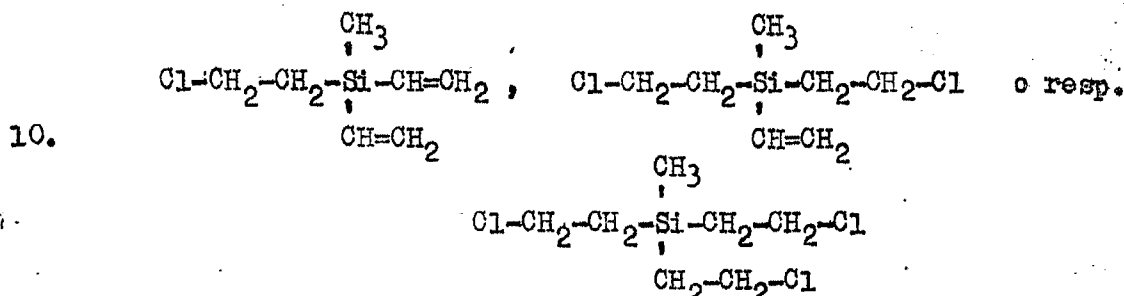
tris-(beta-bromoetil)-metilsilano, de punto de ebullición 134-135°/0,05

Rendimiento: 47,7 g (33% de la teoría)

Si se recristaliza el tris-(beta-bromoetil)-metilsilano en n-hexano, se obtiene un producto cristalino blanco, de punto de fusión 64°.

5. Para emplearlos en los agentes conformes a este invento no hay necesidad en la mayoría de los casos de resolver los beta-bromoetilsilanos obtenidos.

EJEMPLO 19



15. En una autoclave de acero de 300 cc, provista de agitador magnético, termoelemento y dispositivo refrigerador, se depositan bajo atmósfera de nitrógeno 62,1 g (0,5 moles) de metil-trivinil-silano. A temperatura de -5 a 0°, se inyecta en porciones cloruro de hidrógeno hasta una presión interna de 30 bares. A continuación se agita la mezcla reaccional a temperatura de 0 a 20° durante 2 1/2 horas,
20. mientras se completa continuamente la cantidad de cloruro de hidrógeno para una presión constante de 30 bares. En total se inyectan 90 g de cloruro de hidrógeno. Después del fraccionamiento de la mezcla reaccional en una columna Vigroux de 10 cm, se obtienen los beta-cloro-etil-silanos
25. siguientes :

beta-cloroetil-metil-divinilsilano, de punto de ebullición 62-65°/10

Rendimiento : 19 g (23,7% de la teoría)

bis-(beta-cloroetil)-metil-vinilsilano, de punto de

ebullición 64-67/0,01

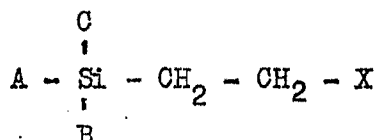
Rendimiento: 20,7 g (21% de la teoría)

tris-(beta-clorooctil)-metilsilano, de punto de ebullición 98-103^o/0,001

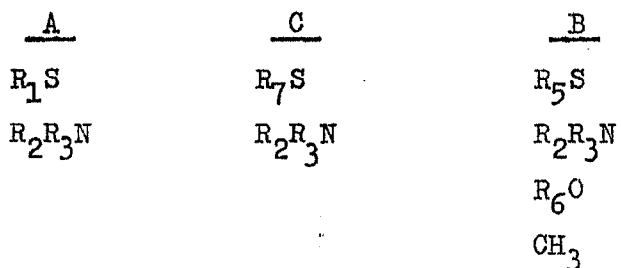
5.

Rendimiento: 4 g (3,5% de la teoría).

Compuestos de la fórmula I



10.



15.

TABLA I

	A = R ₁ -S R ₁ OS :	C = R ₇ S R ₇ OS :	B	X	Datos físicos
	1 octilo	= R ₁	= R ₁ -S	Cl	
20.	2 butilo	"	"	Cl	
	3 octilo	"	"	Cl	
	4 octilo	"	CH ₃	Cl	
	5 dodecilo	"	R ₁ -S	Cl	
	6 octadecilo	"	"	Cl	
25.	7 octadecilo	"	CH ₃	Cl	
	8 metoxicarbonilo	"	R ₁ -S	Cl	
	9 3-fonilpropilo	"	"	Cl	
	10 ciclohexilo	"	CH ₃	Br	
	11 2-propenilo	"	R ₁ -S	Cl	

TABLA I (Cont.)

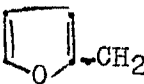
	A = R ₁ -S R ₁ cs :	C = R ₇ S R ₁ cs :	B	X	Datos físicos
12	fenilo	= R ₁	R ₁ -S	Cl	
13	4-bromofenilo	"	CH ₃	Cl	
14	4-clorofenilo	"	CH ₃	Cl	
5. 15	4-clorofenilo	"	R ₁ -S	Cl	
16	4-terciobutilfenilo	"	R ₁ -S	Cl	
17	4-bromo-3-metilfenilo	"	CH ₃	Cl	
18	4-metoxifenilo	"	R ₁ -S	Cl	
10. 19	4- "	"	CH ₃	Cl	
20	3- "	"	R ₁ -S	Br	
21	Bencilo	"	R ₁ -S	Cl	
22	Bencilo	"	CH ₃	Cl	
23	4-clorobencilo	"	R ₁ -S	Br	
15. 24	4-clorobencilo	"	CH ₃		
25		"	R ₁ -S	Cl	

TABLA 2

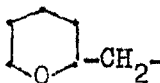
	A = R ₁ -S R ₁ cs :	C = R ₇ S R ₇ cs :	B = R ₆ -O R ₆ cs :	X	Datos físicos
20. 26	otilo	= R ₁	otilo	Cl	
27	butilo	"	butilo	Cl	
28	"	"	hexilo	Cl	n ²⁰ _D = 1,4899
25. 29	"	"	octadecilo	Cl	
30	"	"	ciclohexilo	Cl	
31	"	"	3-metilfenilo	Cl	
32	butilo	"		Cl	

TABLA 2 (cont.)

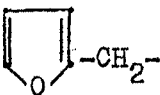
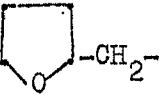
	A = R ₁ - S R ₁ os :	C = R ₇ S R ₇ os ⁷ :	B = R ₆ O R ₆ os ⁶ :	X	Datos físicos	
5.	33	bencilo	= R ₁	hexilo	Cl	n ₂₀ ^D = 1,5215
	34	"	"	bencilo	Cl	
	35	4-clorobencilo	"	"	Cl	
	36	4-clorofenilo	"	octilo	Br	
10.	37	3,4-diclorofenilo	"	"	Cl	
	38	4-terciobutilfenilo	"	"	Cl	
	39	4-metoxifenilo	"	"	Cl	
	40	3-fenilpropilo	"	bencilo	Br	
	41	octilo	"	dodecilo	Br	
	15.	42		"		
43		octilo	"	3-hexinilo	Cl	
44		3,4-dimetilfenilo	"	otilo	Cl	

TABLA 3

	C = R ₇ S R ₇ os ⁷ :	A = R ₄ O R ₄ os ⁴ :	B = R ₆ O R ₆ os ⁶ :	X	Datos físicos		
20.	45	bencilo	2-otoxioto	= R ₄	Cl	n ₂₀ ^D = 1.4608	
	46	"	2-butenilo	"	Cl		
	25.	47	"	2-propinilo	"		Cl
		48	"	hexilo	"		Cl
	49	"	3-hexinilo	"	Cl		
	50	"	3-fenil-2-propinilo	"	Cl		
	51	butilo	ciclohexilmetilo	"	Br		

TABLA 3 (Cont.)

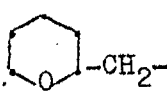
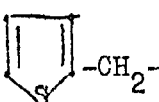
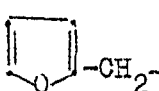
	C = R ₇ S R ₇ os ⁷ :	A = R ₄ O R ₄ os ⁴ :	B = R ₆ O R ₆ os ⁶ :	X	Datos físi- cos	
5.	52	butilo	3-metilfenilo	= R ₄	Cl	
	53	"	otoxi carbonil motilo	"	Cl	
	54	"	 -CH ₂ -	"	Cl	
10.	55	otilo	2,4-diclorobencilo	"	Cl	
	56	"	 -CH ₂ -	"	Cl	
	57	"	 -CH ₂ -	"	Cl	
15.	57a	butilo	hexilo	"	Cl	n _D ²⁰ = 1,4527

TABLA 4

	A = R ₁ -S R ₁ os ¹ :	B = R ₆ O R ₆ os ⁶ :	C	X	Datos físi- cos	
20.	58	otilo	otilo	CH ₃	Cl	
	59	"	butilo	"	Cl	
	60	"	otilo	"	Cl	
	61	"	dodocilo	"	Cl	
	62	"	octadocilo	"	Cl	
	25.	63	butilo	6-clorohexilo	"	Cl
64		"	2-butiloxiotilo	"	Cl	
65		"	2-otiltioctilo	"	Cl	
66		"	hencilo	"	Cl	n _D ²⁰ = 1,4466
67		"	2-aliloxiotilo	"	Br	
68		otilo	2-fenoxietilo	"	Cl	

TABLA 4 (Cont.)

	A = R ₁ -S R ₁ es :	B = R ₆ O R ₆ es :	C	X	Datos físicos	
5.	69	octilo	2-butonilo	CH ₃	Cl	D n ₂₀ = 1,5353
	70	"	2-propinilo	"	Cl	
	71	"	3-hoxinilo	"	Br	
	72	bencilo	ciclohexilmetil- tío	"	Cl	
10.	73	"	ciclohexilo	"	Cl	
	74	"	3-fenil-2-propo- nilo	"	Cl	
	75	"	bencilo	"	Cl	
	76	"	fenilo	"	Br	
	77	butilo	3-clorofenilo	"	Cl	
	78	4-clorobencilo	octilo	"	Cl	
	79	4-bromofenilo	4-bromofenilo	"	Cl	
	15.	80	ciclohexilo	ciclohexilo	"	
81		4-metoxifenilo	3,4-dimetilfenilo	"	Cl	
82		3-metilfenilo	octilo	"	Cl	
83		2-propenilo	"	"	Cl	
20.	84	3-fenilpropilo	3-fenilpropilo	"	Cl	

TABLA 5

	A = $\begin{matrix} R_2 \\ \diagdown \\ N - \\ \diagup \\ R_3 \end{matrix}$		B	C	X	Datos físicos n _D ²²
25.	R ₂	R ₃				
	85	etilo	otilo	=A	=A	Cl
	86	H	butilo	"	"	Cl
	87	butilo	"	"	CH ₃	Cl

TABLA 5 (cont.)

	A = $\begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix} \diagdown \diagup N-$		B	C	X	Datos físicos n_D^{22}
	R ₂	R ₃				
5.	88	H	octilo	= A	=A	Cl $n_D^D = 1,4630$
	89	"	"	"	CH ₃	" = 1,4581
	90	"	dodecilo	"	=A	" = 1,4615
	91	"	octadecilo	"	CH ₃	p.f.60-65e
10.	92	"	2-propenilo	"	"	$n_D^{22,5} = 1,4778$
	93	"	9-octadecenilo	"	"	"
	94	"	2-propinilo	"	=A	"
	95	"	1,2,2-trimetilprope- nilo	"	CH ₃	"
	96	"	1-metilhexilo	"	=A	"
15.	97	"	1,3-dimetilbutilo	"	CH ₃	"
	98	"	1-metilpropilo	"	=A	"
	99	"	pentilo	"	"	"
	100	"	decilo	"	"	"
	101	"	2-etilhexilo	"	"	"
20.	102	"	hexadecilo	"	CH ₃	"
	103	"	ciclohexilo	"	"	$n_D^{20} = 1,4925$
	104	"	ciclohexilmetilo	"	=A	"
	105	"	2-metoxietilo	"	"	"
	106	"	3-isopropoxipropilo	"	"	"
25.	107	"	2,2-difeniletilo	"	CH ₃	"
	108	"	bencilo	"	=A	p.f.55-65e
	109	"	"	"	CH ₃	$n_D^D = 1,5394$
	110	"	4-clorobencilo	"	=A	"
	111	metilo	bencilo	"	CH ₃	"

TABLE 5 (cont.)

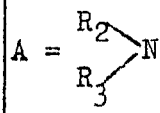
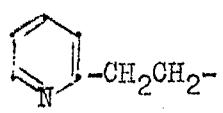
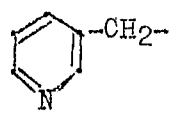
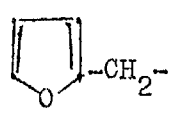
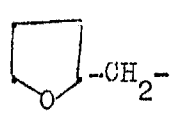
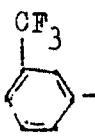
		A = 	B	C	X	Datos físicos n _D ²⁰	
	R ₂	R ₃					
5.							
	112	H	3-clorobencilo	=A	CH ₃	Cl	
	113	"	3,4-diclorobencilo	"	"	"	
	114	"	4-metoxibencilo	"	"	"	
	115	"	fenilo	"	"	"	1,5850
10.	116	"	4-bromofenilo	"	"	"	1,6140
	117	"	4-metoxifenilo	"	=A	"	
	118	"	3-clorofenilo	"	"	"	
	119	"	4-metiltiofenilo	"	CH ₃	"	
	120	"	3-metilfenilo	"	"	"	1,5748
15.							
	121	"		"	"	"	
	122	"		"	"	"	1,5690
20.							
	123	"		"	"	"	1,5134
	124	"		"	=A	"	
25.							
	125	"	2-propenilo	"	"	"	1,4929

TABLA 6

	A = R ₄ O R ₄ es:	B	C = R ₂ R ₃ N		X	Datos físicos n _D ²³	
			R ₂	R ₃			
5.	126	bencilo	CH ₃	H	CH ₃	Cl	1,5228
	127	"	"	"	CH ₃ O-C ₂ H ₄ -	"	1,5037
	128	"	"	"	fenilo	"	1,5589
	129	"	=A	"	"	"	1,5342
10.	130	"	"	"		"	1,5347
	131	"	"	"	decilo	"	1,5186
	132	"	"	"	octadecenilo-(8)	"	1,5087

Compuestos de la fórmula I

15.

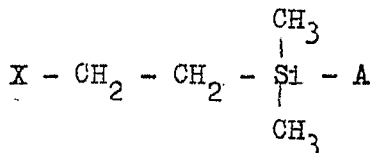


TABLA 7: A = O-R₄

20.

	R ₄	X	Datos físicos
	133	etilo	Cl
	134	"	Br
	135	n-butilo	Cl
	136	isobutilo	"
25.	137	butilo secundario	"
	138	isopropilo	"
	139	hexilo	Br
	140	2-metilbutilo	Cl
	141	3-metilbutilo	"

p.e.: 67-69°/14 Torr

p.e.: 131°/0,4 Torr

TABLA 7 (cont.)

	R_4	X	Datos físicos
	142 1,3-dimetilbutilo	Cl	
5.	143 octilo	"	
	144 1-metilheptilo	"	
	145 decilo	Br	
	146 undecilo	Cl	
	147 dodecilo	"	
10.	148 hexadecilo	"	
	149 optadecilo	"	
	150 2-cloroetilo	"	
	151 6-clorohexilo	"	
	152 6-clorohexilo	Br	
15.	153 2-metoxietilo	Cl	
	154 2-etoxietilo	"	
	155 2-isopropiloxietilo	"	
	156 2-propiloxietilo	"	
	157 2-butiloxietilo	"	
20.	158 2-hexiloxietilo	Br	
	159 2-(2-etoxietoxi)- -etilo	Cl	
	160 2-(2-metoxietoxi)- -etilo	"	
	161 2-(2-butoxietoxi)- -etilo	Br	
25.	162 2- $\sqrt{2}$ -(1-undecilcar- boxi)-etoxi $\sqrt{2}$ -etilo	Cl	
	163 2- $\sqrt{2}$ -(1-heptadecil- carboxi)-etoxi $\sqrt{2}$ - -etilo	"	
	164 2-formamidoetilo	"	

TABLA 7 (cont.)

	R_4	X	Datos físicos
5.	165	2-aliloxietilo	Cl
	166	2-etiltioetilo	"
	167	2-octiltioetilo	"
	168	3-fenilpropilo	Br
	169	2-feniletilo	Cl
10.	170	2-fenoxietilo	"
	171	2-propenilo	"
	172	2-butenilo	"
	173	2-butenilo	Br
	174	3,7-dimetil-2-octenilo	Cl
15.	175	10-undecilo	"
	176	9-octadecenilo	"
	177	3,7-dimetil-7-octenilo	"
	178	3,7-dimetil-2,6-octadienilo	Br
	179	2-propinilo	Cl
20.	180	2-propinilo	Br
	181	1-propil-2-propinilo	Cl
	182	3-hexinilo	"
	183	3-cloro-2-butenilo	"
	184	3-fenil-2-propenilo	"
25.	185	3-fenil-2-propenilo	Br
	186	2-(1-metiletetil)-etilo	Cl
	187	2-cianoetilo	"
	188	etoxycarbonilmetilo	"

p.e.: 80-82°/0,15

$n_D^{20} = 1,4748$

$n_D^{20} = 1,5490$

TABLA 7 (cont.)

	R ₄	X	Datos físicos	
5.	189	1-etoxicarbonil-(1-metil)-metilo	Br	
	190	butoxicarbonilmetilo	Cl	
	191	ciclohexilo	Cl	
	192	ciclohexilmetilo	"	
	193	3-ciclohexilpropilo	Br	
10.	194	3,4-dimetilciclohexilo	Cl	
	195	3,5-dimetilciclohexilo	"	
	196	4-tercibutilciclohexilo	Br	
	197	(-)-borneilo	Cl	
15.	198	6,6-dimetilbicyclo(3.1.1)hept-2-en-2-etilo	Cl	
	199	bencilo	"	p.e.:90-95 ^g /0,3
	200	"	Br	p.e.:85-87 ^g /0,08
20.	201	4-clorobencilo	Cl	
	202	"	Br	
	203	4-metoxibencilo	Cl	
	204	2,4-diclorobencilo	"	
	205	4-metilbencilo	"	
	206	fenilo	"	
25.	207	4-clorofenilo	"	
	208	3-clorofenilo	"	
	209	3,4-diclorofenilo	"	
	210	3,5-diclorofenilo	"	
	211	4-bromofenilo	"	

TABLA 7 (cont.)

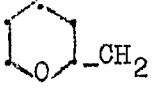
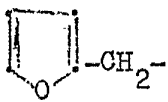
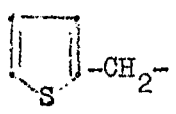
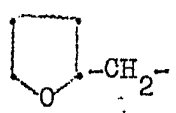
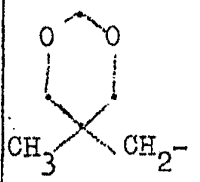
	R_4	X	Datos físicos
5.	212 4-metoxifenilo	Cl	$n_D^{20} = 1,4708$
	213 "	Br	
	214 3-metoxifenilo	Cl	
	215 4-butiloxifenilo	"	
	216 4-tercibutilfenilo	"	
10.	217 3-metilfenilo	"	
	218 "	Br	
	219 3,4-dimetilfenilo	Cl	
	220 3-formilfenilo	"	
	221 4-cianofenilo	"	
15.	222 4-etoxicarbonilfenilo	"	
	223 3-etoxicarbonilfenilo	"	
	224 	"	
20.	225 	"	
	226 	"	
	227 	"	
25.	228 	"	

TABLA 7 (cont.)

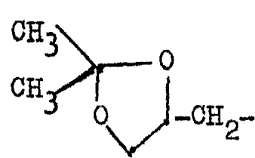
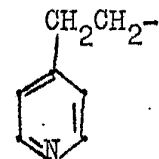
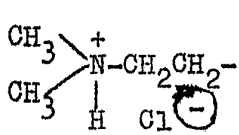
	R_4	X	Datos físicos
5.	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">229</div>  </div>	Cl	
	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">230</div>  </div>	"	
10.	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">231</div>  </div>	"	

TABLA 8: A = O- R_4 ; R_4 = -CO- R_8

	R_8	X	Datos físicos
	232 metilo	Cl	
	233 "	Br	p.e.:43-44º/0,6 Torr
	234 etilo	Cl	
20.	235 "	Br	
	236 isopropilo	Cl	
	237 1-butilpropilo	"	
	238 pentilo	"	
	239 octilo	"	
25.	240 heptilo	"	
	241 undecilo	"	
	242 pentadecilo	"	
	243 heptadecilo	"	
	244 2-propenilo	"	

TABLA 8 (cont.)

	R ₈	X	Datos físicos
	245	2-propenilo	Br
5.	246	1-propenilo	Cl
	247	9-decenilo	"
	248	1,3-pentadienilo	"
	249	8,11-heptadecadienilo	"
	250	2-cloroetilo	"
10.	251	2-bromoetilo	"
	252	1-bromopentilo	"
	253	10-bromodecilo	"
	254	"	Br
	255	<u>cis</u> -2-cloroetenilo	Cl
15.	256	"	Br
	257	fenilmetilo	Cl
	258	2-feniletilo	"
	259	4-clorofenilmetilo	"
	260	3-metilfenilo	"
20.	261	2-(4'-metoxifenil)- -etilo	"
	262	4-etoxicarbonilbutilo	"
	263	3-oxobutilo	"
	264	"	Br
25.	265	5-fenil-5-oxopentilo	Cl
	266	2-etoxietilo	"
	267	3-fenoxipropilo	"
	268	2,4-diclorofenoxime- tilo	"
	269	2,4- "	Br

TABLA 8 (cont.)




	R ₈	X	Datos físicos
5.	270	2-(4'-clorofenil)-1- -etenilo	Cl
	271	2-fenil-1-etenilo	Br
	272	2-(3'4'-diclorofenil) -1-etenilo	Cl
	273	2-(4'-metoxifenil)-1- -etenilo	"
10.	274	ciclohexilo	"
	275	ciclohexilmetilo	"
	276	"	Br
	277	ciclopropilo	Cl
	278	"	Br
15.	279	3-ciclohexenilo	Cl
	280	"	Br
	281	2-ciclopenten-1-me tilo	Cl
	282	"	Br
	283	fenilo	Cl
20.	284	4-clorofenilo	"
	285	4-metoxifenilo	"
	286	4-metilfenilo	"
	287		"
25.	288		Br
	289		"

TABLA 8 (cont.)


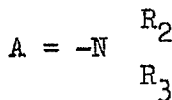
	R ₈	X	Datos físicos
5. 290		Cl	

TABLA 9:



	R ₂	R ₃	X	Datos físicos
10. 291	etilo	etilo	Cl	
292	H	butilo	"	
293	"	"	Br	
15. 294	"	octilo	Cl	
295	"	dodecilo	"	
296	"	"	Br	
297	"	octadecilo	Cl	
298	"	2-propenilo	"	
20. 299	"	9-octadecenilo	Br	$n_D^{23} = 1,4664$
300	"	2-propinilo	Cl	
301	"	1,2,2-trimetilpropilo	"	
302	"	1-metilhexilo	"	
303	"	pentilo	"	
25. 304	"	decilo	"	
305	"	2-etilhexilo	"	
306	"	hexadecilo	"	
307	"	ciclohexilo	"	
308	"	ciclohexilmetilo	"	

TABLA 9 (cont.)

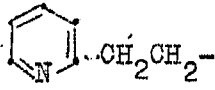
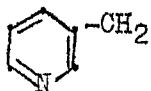
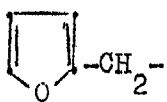
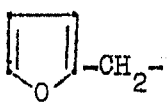
	R ₂	R ₃	X	Datos físicos
	H	2-metoxietilo	Cl	
5.	"	3-isopropiloxipropilo	"	
	"	2,2-difeniletilo	"	
	"	bencilo	"	
	"	"	Br	
	"	4-clorobencilo	Cl	
10.	"	3-clorobencilo	"	
	"	3,4-diclorobencilo	"	
	"	4-metoxibencilo	"	
	"	fenilo	"	
	"	4-bromofenilo	"	
15.	"	4-metoxifenilo	"	
	"	4-metiltiofenilo	Br	n _D ²³ = 1,5826
	"	3-metilfenilo	Cl	
	metilo	bencilo	"	
20.	H		"	
	"		"	
25.	"		"	
			Br	

TABLA 10: A = S-R₁

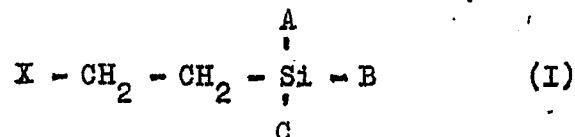
	R ₁	X	Datos físicos
	328 etilo	Cl	
5.	329 butilo	"	
	330 octilo	"	
	331 "	Br	
	332 dodecilo	Cl	
	334 octadecilo	"	
10.	335 metoxycarboniletilo	"	
	336 3-fenilpropilo	"	
	337 ciclohexilo	"	
	338 2-propenilo	"	
	339 fenilo	"	
15.	340 "	Br	
	341 4-bromofenilo	Cl	
	342 4-clorofenilo	"	
	343 4-tercibutilfenilo	"	
	344 4-bromo-3-metilfenilo	"	
20.	345 4-metoxifenilo	"	
	346 "	Br	
	347 3-metilfenilo	Cl	
	348 bencilo	"	
	349 "	Br	
25.	350 4-clorobencilo	Cl	
	351 "	Br	
	352 3,4-dimetilfenilo	Cl	

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones como divisionales de la solicitud de patente de invención nº 412.192, de fecha 1 Marzo de 1973, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 3048/72 del 2 de Marzo de 1972.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos beta-halogenetilsilanos, de la fórmula I

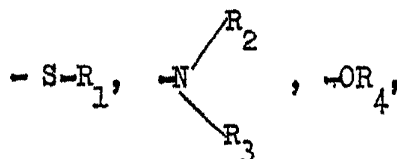
10.



en la que

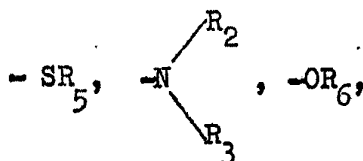
A significa un radical

15.



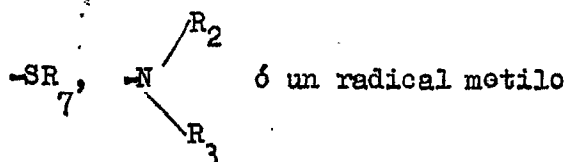
B significa un radical

20.



C significa un radical

25.



y donde a su vez los radicales

- R_1 , R_5 y R_7 , independientemente uno de otro, representan radicales alquílicos; radicales alquílicos sustituidos por alcoxicarbonilo, fenilo, cicloalquilo o por radicales heterocíclicos; grupos de alquenilo, alquinilo, cicloalquilo y cicloalquenilo; radicales fenílicos, eventualmente monosustituidos o polisustituidos por alquilo, alcoxilo, alquiltio y/o halógeno; y radicales bencílicos, eventualmente monosustituidos o polisustituidos por alquilo, alcoxilo, alquiltio y/o halógeno;
- 5.
- 10.
- R_3 representa alquilo, que puede estar sustituido por alcoxilo, alquiltio, fenilo, cicloalquilo o por un radical heterocíclico;
- 15.
- cicloalquilo cicloalquenilo, alquenilo, alquinilo, fenilo (eventualmente monosustituido o polisustituido por alquilo, alcoxilo, alquiltio y/o halógeno); y bencilo,
- 20.
- eventualmente monosustituido o polisustituido por alquilo, alquiloaloxilo, alquiltio y/o halógeno;
- R_2 representa hidrógeno o lo mismo que R_3 , aunque R_2 y R_3 , junto con el átomo de nitrógeno vecino, pueden formar también un sistema cíclico saturado o insaturado;
- 25.
- R_4 y R_6 independientemente uno de otro, representan radicales alquílicos, radicales alquílicos sustituidos por halógeno, alcoxilo,

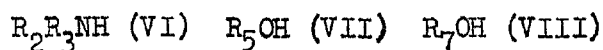
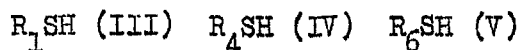
5. alcanoiloxilo, aroiloxilo, ariloxilo, alcoxialcoxilo, alqueniloxilo, fenoxilo, cicloalquilo, alquiltio y/o alcoxicarbonilo; alquenilo o halogenalquenilo, alquinilo, cicloalquilo y cicloalquenilo; radicales fenílicos, eventualmente monosustituídos o polisustituídos por ciano, nitro, alquilo, halogenalquilo, alcóxilo, alquiltio, alcánoilo y/o alcoxicarbonilo; y radicales
10. benfílicos, eventualmente monosustituídos o polisustituídos por alquilo, alcóxilo y/o halógeno; pero el radical R_4 puede denotar también suplementariamente el grupo $-COR_3$, en el que
15. R_3 representa un radical alquílico, alquenílico o alquinílico; un radical halogenalquílico o halogenalquenílico; un radical alquílico o alquenílico sustituido por fenilo, en cuyo caso este fenilo puede estar sustituido a su vez por alquilo, alcóxilo y/o
20. halógeno; un radical alcóxialquílico, alcóxicarbonilalquílico, benzoilalquílico, cicloalquilalquílico o fenílico, que puede estar sustituido por halógeno, alquilo inferior o alcóxilo inferior; y, por último,
25. un radical heterocíclico pentagonal o hexagonal,

con la condición, sin embargo, de que uno solamente de los símbolos A y B debe significar un radical $-OR_4$ o respecti-

vamente $-OR_C$ en el caso de que C denote el grupo metílico, caracterizado porque se hace reaccionar un beta-halogenetil-triclorosilano de la fórmula II



5. donde X significa cloro o bromo, con 3 equivalentes en total de uno, dos ó tres de los compuestos del grupo de mercaptanos, amina o alcoholes de las fórmulas III a VIII



10.

2. Procedimiento para la preparación de nuevos beta-halogenotilsilanos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 58 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 JUL. 1975

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

~~_____~~
Firmado: JOSE F. NIETO