

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

Estado el Reg. de Patentes y el acuerdo  
de la Ley de Patentes en la pre-  
sente solicitud, según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.



ESPAÑA

ES

NUMERO

457.898

A1

FECHA DE PRESENTACION

16-4-77

5 OCT. 1978  
PATENTE DE INVENCION

<b>(30) PRIORIDADES:</b>		
<b>(31) NUMERO</b>	<b>(32) FECHA</b>	<b>(33) PAIS</b>
536.678	26 de diciembre de 1.974	EE.UU. de A.
536.679	26 de diciembre de 1.974	EE.UU. de A.

<b>(47) FECHA DE PUBLICIDAD</b>	<b>(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL</b>	<b>(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</b>
	C07F // A JIN	443.820

<b>(54) TITULO DE LA INVENCION</b>
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DE ORGANOESTANIO TETRASUSTITUIDOS.

<b>(71) SOLICITANTE (S)</b>
UNIROYAL, INC., entidad norteamericana.

<b>DOMICILIO DEL SOLICITANTE</b>
1230 Avenue of the Americas, New York, New York 10020, EE.UU. de A.

<b>(72) INVENTOR (ES)</b>
Richard John Strunk; Winchester Loomis Hubbard; Robert Edward Grahame, Jr.

<b>(73) TITULAR (ES)</b>

<b>(74) REPRESENTANTE</b>
GOMEZ-ACEBO

PATENTE DE INVENCION

Docket F-5042/5223, Div. 2.

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DE ORGANO-  
ESTAÑO TETRASUSTITUIDOS.

*Solicitante:* UNIROYAL, INC., entidad norteamericana, residente  
en 1230 Avenue of the Americas, New York, New York  
10020, EE.UU. de A.

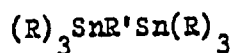
5 Esta invención se relaciona con un procedimiento  
para preparar compuestos de organoestaño tetrasustituídos que  
resultan útiles para controlar insectos y plagas y como herbici-  
das. La mayoría de estos compuestos de organoestaño tetrasusti-  
tuídos, obtenidos por el procedimiento de la invención, son nue

vos compuestos.

Algunos compuestos de organoestaño tetrasustituidos ya son conocidos por la técnica anterior. Por ejemplo, la patente británica nº 966.813 de Ziegler describe un método para obtener compuestos de organoestaño tetrasustituidos útiles como altos polímeros, pero no se hace mención alguna en ésta patente a compuestos que pudieran tener utilidad en el control de insectos y otras plagas o utilidad como herbicidas y fungicidas.

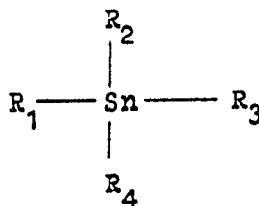
También se conocen, de la técnica anterior, otros compuestos de organoestaño sustituidos, útiles como pesticidas, acaricidas, bactericidas, fungicidas y herbicidas o como revestimientos protectivos.

Por ejemplo, la patente USA nº 3.642.845 de Ramsden describe compuestos de bistrilquilestaño de fórmula



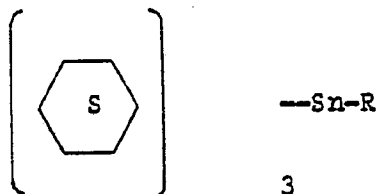
en la que R es un grupo alquilo y R' es un di-radical hidrocarbonado que tiene un mínimo de 8 átomos de carbono. Estos compuestos exhiben una actividad pesticida sistémica, particularmente contra larvas de insectos lepidópteros, tal como la esciara meridional.

Otro ejemplo se encuentra en la patente USA nº 3.206.489 de Stamm et al, que describe compuestos de estaño tetrasustituidos de fórmula general:



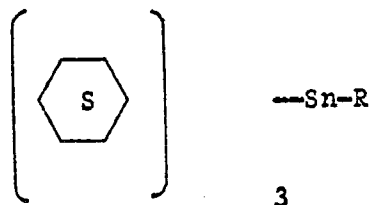
5 en la que  $R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$ , pueden ser radicales alquilo con 1 a 12 átomos de carbono y un radical hidrocarburo aromático, a condición de que uno de los sustituyentes R sea un radical alquilo que termina en un grupo tiácido alifático inferior que se caracteriza por la presencia de una función tiocarboxi-  
10 lo. Estos compuestos son indicados como herbicidas de utilidad.

Otro ejemplo reside en la patente USA nº 3.591.614 de Bublitz, que describe compuestos de fórmula:



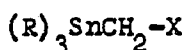
10 en la que R es un grupo 2-cianoetilo, 2-carboxietilo o 2-carbo(inferior)alcoxietilo. Estos derivados etílicos sustituidos de triciclohexilestaño están indicados como unos acaricidas útiles para el control de ácaros y garrapatas.

15 La patente USA nº 3.641.037 de Bublitz, describe compuestos de fórmula:



20 en la que R es 2-furilo, 2-piridilo, 3-piridilo, 1-indenilo ó 2-(2-piridil)etilo, siendo útiles estos compuestos como pesticidas, particularmente para el control de ácaros y garrapatas.

Otro ejemplo consiste en la patente alemana nº 2.231.814 de Peterson que describe compuestos de fórmula



en la que X es alquil- ó arilsulfonilo, alquil- ó aril-tio ó dialquilamino y R es alquilo de 1 a 14 átomos de carbono. Estos compuestos se describen como útiles en revestimientos protectores contra bacterias, hongos, termitas y escaramujos.

5 Peterson, en la patente USA nº 3.725.446, reivindica alguno de los mismos compuestos,  $R-S-CH_2-Sn-R'_3$ , en donde R es alquilo de 1 a 14 átomos de carbono, arilo o arilo sustituido y R' es alquilo de 1 a 14 átomos de carbono. Estos compuestos resultan tener una actividad herbicida de pre-emergencia y post-emergencia.

10

Otra patente alemana nº 2.106.040 (patente USA 3.784.580 de Peterson), describe también compuestos de fórmula  $(R)_3SnCH_2-X$  en la que X es alquilsulfonilo, arilsulfonilo o dialquilsulfamilo, siendo útiles los compuestos como pesticidas y acaricidas.

15

Los compuestos descritos en las dos patentes alemanas indicadas anteriormente, difieren de los compuestos de ésta invención ya que la mitad "X" está enlazada al átomo de estaño por un solo di-radical metileno en lugar de por un di-radical que tiene al menos 2 átomos de carbono.

20

Peterson es el autor de un artículo titulado "Preparation and Reactions of some Sulfur-Substituted Tetraorganotin Compounds", J. Organometal Chem. 26, 215-223 (1.971).

En la página 218 de dicho artículo, aparece el siguiente párrafo:

25

"El  $\left[ \text{Phenilsulfonil} \right] \text{metil} / \text{tributilestaño} \left[ \text{(IV)} \right]$  resulta ser no reactivo hacia dióxido de carbono y oxígeno a temperatura ambiente, mientras que la exposición de una capa delgada de (IV) al aire se traduce en una descomposición del 50 % aproximadamente a fenilmetil-

30

sulfona y óxido de tributilestano en el espacio de 4 días. Estos hallazgos, y cuando se consideran en combinación, están de acuerdo con que la hidrólisis es la responsable de la sensibilidad al aire de (IV)".

5

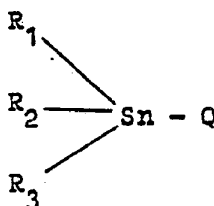
Peterson, en la patente USA nº 3.794.670, ha cubierto un método para preparar compuestos de (organosulfonilmetil)triorganoestaño, por reacción de una amina de triorganoestaño y un compuesto organosulfonilmetílico.

10

Ayrey et al. han publicado un artículo, J. Organometal, Chem. 35, 105-109 (1.972), en el cual se trata de la preparación de sulfuros de 3-(trialquilestannilo)propilario,  $R_3SnCH_2CH_2CH_2SR'$ . Para estos compuestos no se establece utilidad alguna.

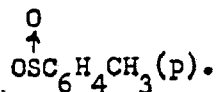
15

Koopmans, en la patente USA nº 3.031.483, describe compuestos de estructura



en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ , que pueden ser iguales o diferentes, representan grupos alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, grupos fenilo o grupos halofenilo, y Q representa uno de diversos grupos, incluyendo

20



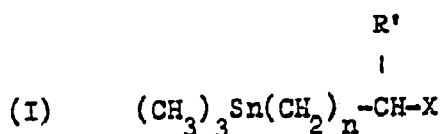
Estos compuestos tienen

propiedades fungicidas y bactericidas.

25

Los nuevos compuestos de organoestaño proporcionados por el procedimiento de esta invención, son compuestos de estaño tetrasustituídos que tienen la fórmula ge-

neral:



5 en la que R' es hidrógeno, hidroxilo, metilo o etoxi;  
X es (a)  $-SO_2R_1$ , siendo R' hidrógeno, y en donde R<sub>1</sub> es un  
grupo alquilo de cadena recta o ramificada que tiene de 1 a  
18 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo, fenilo o fenilo  
sustituido con 1 ó más grupos que pueden ser iguales o dife-  
rentes y que puede ser un grupo alquilo de cadena lineal o  
10 ramificada con 1 a 20 átomos de carbono, grupos cicloalifáti-  
cos con 4 a 6 átomos de carbono, grupos alquenoilo de cadena  
recta o ramificada con 2 a 20 átomos de carbono, grupos al-  
coxi con 1 a 8 átomos de carbono, grupos alquiltio con 1 a 8  
átomos de carbono, fenoxi, halógeno, nitro, acetilo, aceta-  
mido, carboxi, alcoxicarbénilo, carbamoilo, ciano, hidroxilo,  
15 trifluormetilo, bencilo, naftilo o norbornilo; naftilo, bife-  
nililo, piperidinoetilmioduro,  $-R_2Sn(CH_3)_3$  en donde R<sub>2</sub> es  
polimetileno con 2 a 11 átomos de carbono,  $-R_4SO_2R_5Sn(CH_3)_3$   
en donde R<sub>4</sub> es etileno y R<sub>5</sub> se define como anteriormente para  
R<sub>2</sub>;

20 (b)  $-OR_7$ , siendo R' hidrógeno, y en donde R<sub>7</sub>  
es un alquilo de cadena recta o ramificada con 8 a 16 átomos  
de carbono, arilo, alcoxiarilo, alcarilo, haloarilo, N,N'-di-  
alquilaminoalquilo,  $-R_8Sn(CH_3)_3$  en donde R<sub>8</sub> es alquilenos con  
2 a 11 átomos de carbono, cicloalifático con 4 a 6 átomos de  
25 carbono, tetrahidro-1,1-dioxo-3-tienilo;

(c)  $-SR_{10}$ , siendo R' hidrógeno, en donde R<sub>10</sub>  
es un alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 16 átomos  
de carbono, fenilo, clorofenilo, t-butilfenilo ó  $-R_2Sn(CH_3)_3$ ;

(d)  $-COR_{11}$ , siendo R' hidrógeno, y en donde

$R_{11}$  es  $-NHR_{12}$  en donde  $R_{12}$  es un alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono o arilo;  $-NHCH_2OH$ ;  $-NHNH_2$ ;  $-NHCH_2NHCOR_2Sn(CH_3)_3$ ;  $-OR_{13}$  en donde  $R_{13}$  es un alquilo de cadena recta o ramificada con 8 a 15 átomos de carbono;  
5  $-(CH_2)_mOH$ , en donde  $m$  es un entero de 2 a 4;  $-(CH_2)_pN(R_{14})_2$  en donde  $p$  es un entero de 2 a 4 y  $R_{14}$  es un alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 5 átomos de carbono;  
 $-(CH_2)_qOCOR_2Sn(CH_3)_3$  en donde  $q$  se define como anteriormente para  $p$ ;  $-(CH_2)_sN^+(CH_3)_3I^-$  en donde  $s$  se define como anteriormente para  $p$ ;  
10

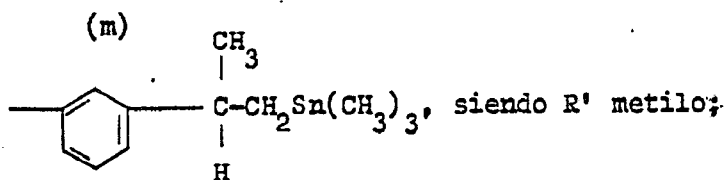
(e)  $-NHCONH_2$ , siendo  $R'$  hidrógeno;  
(f)  $-NHCSNH_2$ , siendo  $R'$  hidrógeno;  
(g) 1-imidazolil, siendo  $R'$  hidrógeno;  
(h) N-2-oxopirrolidinilo, siendo  $R'$  hidrógeno;

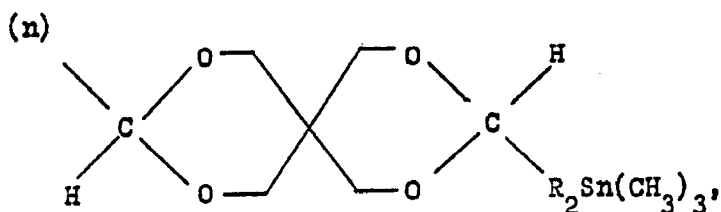
15 (i)  $-OCOR_{17}$ , siendo  $R'$  hidrógeno, y donde  $R_{17}$  es  $-NHR_{18}$  en donde  $R_{18}$  es un alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 5 átomos de carbono; 2-furilo; y  
 $-O(CH_2)_tSn(CH_3)_3$  en donde  $t$  es de 2 a 11;

20 (j)  $-PO(OR_{20})_2$ , siendo  $R'$  hidrógeno o etoxi, y en donde  $R_{20}$  es un alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 5 átomos de carbono;

(k) tetrahidro-1,1-dioxó-2-tenilo, siendo  $R'$  hidróxilo;

25 (l)  $-SI(OR_{21})_3$ , siendo  $R'$  hidrógeno, y en donde  $R_{21}$  es un alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 5 átomos de carbono;





siendo R' hidrógeno

(o) 2-piridilo;

(p) 4-piridilo;

(q) 2-alkil-5-piridilo; y

5

n es un entero de 1 a 10.

El término "arilo", tal y como se emplea anteriormente y como se utiliza en toda la memoria y en las reivindicaciones adjuntas, debe entenderse como abarcando a fenilo y fenilo sustituido, por ejemplo fenilo sustituido con un átomo o átomos de halógeno o con un grupo o grupos alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono. X puede ser también  $\text{SR}_{28}$  en donde  $\text{R}_{28}$  es un alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 18 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo, fenilo, t-butilfenilo o clorofenilo.

10

15

Cuando X es  $-\text{SO}_2\text{R}_1$ , un grupo preferido de compuestos es aquél en el cual  $\text{R}_1$  es un alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 18 átomos de carbono, ciclopentilo, ciclohexilo, biciclo-[2,2,1]heptilfenilo, bencilo, fenilo, alcoxifenilo con 1 a 3 átomos de carbono en el grupo alcoxi, fenoxifenilo, halofenilo, piperidinoetilmetioduro,  $-\text{R}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  en donde  $\text{R}_2$  es polimetileno con 2 a 11 átomos de carbono o  $-\text{R}_4\text{SO}_2\text{R}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  en donde  $\text{R}_4$  es etileno y  $\text{R}_5$  se define como anteriormente para  $\text{R}_2$ .

20

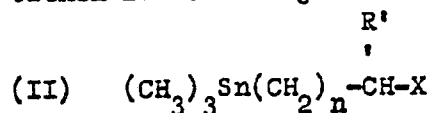
25

Se ha encontrado que estos y otros compuestos de organoestaño de ésta invención exhiben una amplia varie-

dad de actividades. Por ejemplo, se ha encontrado que resultan útiles como insecticidas, acaricidas y herbicidas.

Los compuestos que tienen éstas y otras utilidades relacionadas, son compuestos de estaño tetrasustituídos que tienen la fórmula general:

5



en donde R' es hidrógeno, hidroxilo, alcoxilo o un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 5 átomos de carbono;

10

X es (a)  $-SO_2R_1$ , siendo R' hidrógeno, y en donde R<sub>1</sub> es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo, fenilo o fenilo sustituido con 1 ó más grupos que pueden ser iguales o diferentes y que puede ser un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 a 20 átomos de carbono, grupos cicloalifáticos

15

con 4 a 6 átomos de carbono, grupos alqueno de cadena recta o ramificada con 2 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, grupos alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono, fenoxi, halógeno, nitro, acetilo, acetamido, carboxi, alcoxycarbonilo, carbamoilo, ciano, hidroxilo,

20

trifluormetilo, bencilo, naftilo o norbornilo; naftilo, bifenilo, piperidinoetilmioduro,  $-R_2Sn(CH_3)_3$  en donde R<sub>2</sub> es polimetileno con 2 a 11 átomos de carbono,  $-R_4SO_2R_5Sn(CH_3)_3$  en donde R<sub>4</sub> es etileno y R<sub>5</sub> se define como anteriormente para R<sub>2</sub>;

25

(b)  $-OR_7$ , en donde R<sub>7</sub> es un alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 20 átomos de carbono, haloalquilo, arilo, haloarilo, alcarilo, alcoxiarilo, etoxialquilenos en donde el grupo alquilenos tiene de 2 a 4 átomos de carbono, N,N-dialquilaminoalquilo, tetrahidro-1,1-dioxo-3-tienilo,  $-R_8Sn(CH_3)_3$

30

en donde R<sub>8</sub> es alquilenos con 2 a 11 átomos de carbono, ciclo-

alifático con 4 a 6 átomos de carbono o arilo;

5 (c)  $-SR_{10}$ , siendo R' hidrógeno, en donde  $R_{10}$  es un alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 18 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo, fenilo o fenilo sustituido con 1 ó más grupos que pueden ser iguales o diferentes y que pueden ser un alquilo lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono, cicloalifático con 4 a 6 átomos de carbono, alqueni  
10 lo de cadena recta o ramificada con 2 a 20 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono, halógeno, nitro, acetilo, acetamido, carboxi, alcoxicarbonilo, carbamoilo, ciano, hidroxilo, trifluormetilo, bencilo, naftilo o norbornilo; naftilo, bifenililo, piperi-  
15 dinoetilmetioduro,  $-R_2Sn(CH_3)_3$  en donde  $R_2$  es polimetileno con 2 a 11 átomos de carbono,  $-R_4SO_2R_5Sn(CH_3)_3$  en donde  $R_4$  es etileno y  $R_5$  se define como anteriormente para  $R_2$ ;

(d)  $-COR_{11}$  en donde  $R_{11}$  es  $-NH_2$ ,  $-NHNH_2$ ,  $-NHCH_2OH$ ,  $-NHR_{12}$  en donde  $R_{12}$  es un alquilo de cadena rec-  
20 ta o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono o arilo;  $-NHCH_2NHCOR_2Sn(CH_3)_3$ ,  $-OR_{13}$  en donde  $R_{13}$  es un alquilo de ca-  
dena recta o ramificada con 1 a 15 átomos de carbono,  $-(CH_2)_mOH$  en donde m es un entero de 2 a 4,  $-(CH_2)_pN(R_{14})_2$  en donde p es un entero de 2 a 4 y  $R_{14}$  es un alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 5 átomos de carbono,  $-(CH_2)_qOCOR_2Sn(CH_3)_3$  en donde q se define como anteriormente para p,  
25  $-(CH_2)_sN(CH_3)_3^{\oplus}I^{\ominus}$  en donde s se define como anteriormente para P;

(e)  $-NHCONH_2$ ;

(f)  $-NHCSNH_2$ ;

(g) 2-piridilo;

30

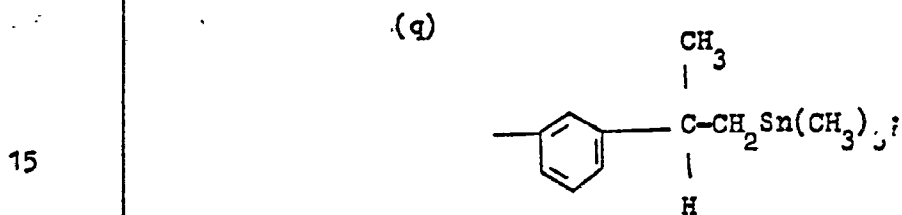
(h) 4-piridilo;

- (i) 2-alkil-5-piridilo;
- (j) 9-carbazolilo;
- (k) 1-imidazolilo;
- (l) n-2-oxopirrolidinilo;
- 5 (m)  $-\text{OCOR}_{17}$  en donde  $R_{17}$  es  $-\text{NHR}_{18}$  en donde  $R_{18}$  es un alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 5 átomos de carbono o arilo; 2-furilo; y  $-\text{O}(\text{CH}_2)_t\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  en donde t es un entero de 2 a 11;

10 (n)  $-\text{PO}(\text{OR}_{20})_2$  en donde  $R_{20}$  es un alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 5 átomos de carbono;

(o) tetrahidro-1,1-dioxo-2-tenilo;

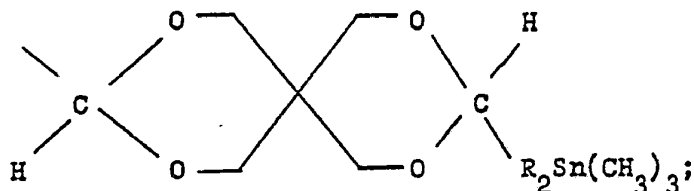
(p)  $-\text{Si}(\text{OR}_{21})_3$  en donde  $R_{21}$  es un alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 5 átomos de carbono;



(r) ciano;

(s) OH;

(t)

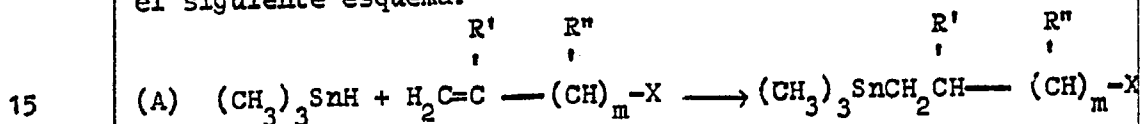


20 y n es un entero de 1 a 10.

25 Se reconoce que las actividades insecticidas, acaricidas y herbicidas de los compuestos de la invención se derivan del segmento trimetilestaño de la molécula, es decir  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-$ . El grado y naturaleza de actividad de estos compuestos se ve afectado también por aquella porción de la molécula que contiene el radical  $-(\text{CH}_2)_n\text{CHX}$  como, por

ejemplo, fitotoxicidad a plantas beneficiosas, actividad herbicida hacia plantas nocivas, absorción y translocación en plantas, retención en la tierra, toxicidad oral y/o térmica para mamíferos, control de propiedades físicas tales como volatilidad y solubilidad, estabilidad hidrolítica y/o oxidativa, sensibilidad a los rayos ultravioletas solares, fácil entrada en la cadena alimenticia, degradación por microorganismos y/o formas superiores de vida y formulación práctica y una velocidad de aplicación de utilidad.

El procedimiento de la invención para preparar los citados compuestos de organoestaño tetrasustituidos, comprende hacer reaccionar un compuesto que contenga una mitad olefínica con hidruro de trimetilestaño, según el siguiente esquema:

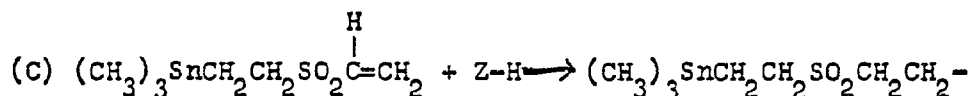
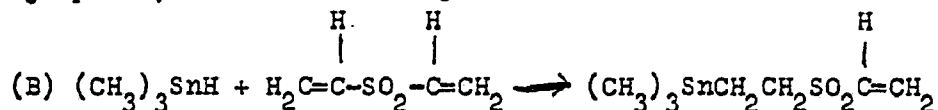


en donde X se define como anteriormente, R' puede ser hidrógeno, un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 5 átomos de carbono ó un grupo alcoxi con 1 a 5 átomos de carbono y R'' puede ser hidrógeno, hidroxilo o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono y m es un entero de 0 a 9.

Según ésta síntesis, los compuestos olefínicos sustituidos y una cantidad equivalente del hidruro de organoestaño, se colocan en un recipiente de reacción de cristal, convencional, bajo una atmósfera inerte, en presencia de un disolvente adecuado, según se desee o según se requiera, y con agitación apropiada. La mezcla de reacción se irradia por una lámpara de vapor de mercurio hasta que deja de estar presente el hidruro de organoestaño, lo cual se determina por análisis de espectro infrarrojo que denota la ausencia de absorción Sn-H adicional. El tiempo para que

ocurra esto variará en función del compuesto olefínico sustituido particular usado, pero en general, será de 4 a 48 horas aproximadamente, pero, cuando n es 3 ó mayor, dicho tiempo puede ser tan largo como de 232 horas. La mezcla de reacción se mantiene normalmente a una temperatura de 0 a 50°C aproximadamente. En los casos en los cuales los reactantes son heterogéneos y/o cuando el material de partida es un sólido, se pueden emplear, para facilitar el mezclado de los reactantes, disolventes etéreos, tales como éter dietílico y tetrahydrofurano, disolventes aromáticos tales como benceno y tolueno, ésteres y nitrilos tales como acetato de etilo y acetonitrilo, alcoholes tales como metanol y etanol, amidas tales como dimetilformamida y similares.

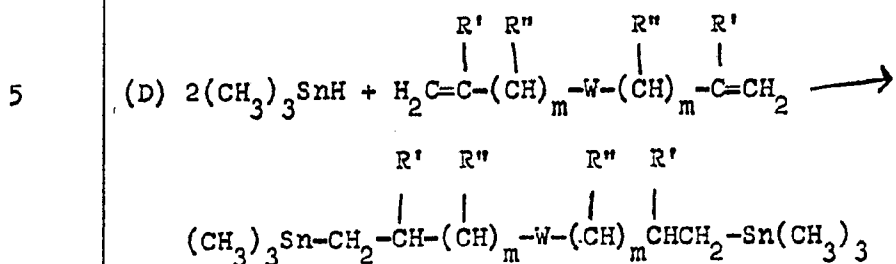
Según el esquema (A) anterior, se puede hacer reaccionar un mol de una sulfona insaturada, formada por adición de un mol del hidruro de organoestaño a un mol de una sulfona que contiene dos grupos insaturados (-C=C-), por ejemplo una divinilsulfona, con reactivos tales como mercaptanos, aminas, alcoholes y fenoles. Las siguientes ecuaciones, en las cuales la sulfona de partida es divinilsulfona, como en el siguiente ejemplo 3, ilustran éste aspecto de la invención:



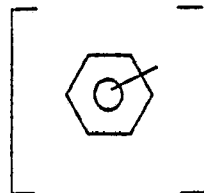
en donde Z puede ser  $(CH_3)_3Sn-$ ,  $(R_{24})_3Si-$ ,  $(R_{25})_2N-$ ,  $R_{26}S-$  o un grupo  $R_{27}O-$ ,  $R_{24}$ ,  $R_{25}$ ,  $R_{26}$  y  $R_{27}$  pueden ser un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 5 átomos de carbono o un grupo arilo.

Empleando el mismo método general descrito

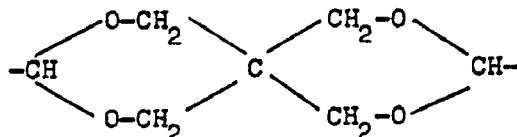
anteriormente para obtener el compuesto de organoestaño de (A), se pueden reaccionar dos equivalentes del hidruro de organoestaño para formar un aducto que contiene dos mitades organoestaño según la siguiente ecuación:



en donde R', R'' y m se definen como anteriormente. W puede ser un di-radical sulfonilo (-SO<sub>2</sub>-) como en los compuestos 1 y 2 de la Tabla I dada a continuación, un di-radical 1,2-etilendisulfonilo (-SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-) como en el compuesto 17 de la Tabla I indicada a continuación, un di-radical oxo (-O-) como en los compuestos 25 y 26 de la siguiente Tabla I, un di-radical tio (-S-) como en el compuesto 36 de la Tabla I siguiente, un di-radical N,N'-metilenbiscarbamoilo (-C(=O)-NHCH<sub>2</sub>NHC(=O)-) como en el compuesto 41 de la siguiente Tabla I, un di-radical 1,2-etilendioxidicarbonilo (-C(=O)-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C(=O)-) como en el compuesto 45 de la siguiente Tabla I, un di-radical carbonildioxi (-O-C(=O)-O-) como en el compuesto 52 de la siguiente Tabla I, un di-radical fenileno



20 como en el compuesto 60 de la siguiente Tabla I y un di-radical 2,4,8,10-tetraoxaespiro [5,5]undec-3,9-ileno que tiene la estructura:



5 como en el compuesto 63 de la siguiente Tabla I. El método preparativo es igual al descrito para el esquema (A) anterior, excepto que se requieren dos equivalentes del hidruro de organoestaño cuando el otro reactante contiene dos mitades olefinicas.

Cuando se desee, la purificación de los compuestos de organoestaño se puede conseguir utilizando las técnicas convencionales de destilación, cromatografía en columna o recristalización.

10 Alternativamente, los compuestos de esta invención se pueden preparar empleando generadores de radicales libres convencionales, tales como azobisisobutironitrilo, azotrifetilmetano y similares.

15 De este modo, para preparar los compuestos de esta invención, se puede emplear una amplia variedad de compuestos olefinicos sustituidos. Ejemplos de tales compuestos se indican a continuación, agrupados según su función primaria. En adición, se muestran también los números de compuestos en los cuales se utilizan compuestos específicos de la lista para  
20 preparar el número representativo de los compuestos de esta invención, identificándose de forma más detallada estos compuestos en la siguiente Tabla I.

	<u>1. Sulfonas</u>	<u>Compuesto No.</u>
	divinilsulfona	1, 2, 16
25	metilvinilsulfona;	3
	etilvinilsulfona;	4
	n-propilvinilsulfona;	
	isopropilvinilsulfona;	5
	n-butilvinilsulfona;	
30	sec-butilvinilsulfona;	6

		<u>Compuesto No.</u>
	terc-butilvinilsulfona;	
	n-pentilvinilsulfona;	
	isopentilvinilsulfona;	
	sec-pentilvinilsulfona;	
5	terc-pentilvinilsulfona;	7
	n-hexilvinilsulfona;	
	ciclohexilvinilsulfona;	11
	4-metilciclohexilvinilsulfona;	
	metilvinilsulfona;	
10	n-octilvinilsulfona;	8
	terc-octilvinilsulfona;	
	bencilvinilsulfona;	12
	4-clorobencilvinilsulfona;	
	fenilvinilsulfona;	13
15	p-tolilvinilsulfona;	66
	o-etilfenilvinilsulfona;	
	p-etilfenilvinilsulfona;	67
	p-n-propilfenilvinilsulfona;	
	p-i-propilfenilvinilsulfona;	68
20	p-n-butilfenilvinilsulfona;	
	p-s-butilfenilvinilsulfona;	
	p-t-butilfenilvinilsulfona;	14
	p-i-butilfenilvinilsulfona;	
	p-n-amilfenilvinilsulfona;	69
25	p-t-amilfenilvinilsulfona;	70
	p-n-hexilfenilvinilsulfona;	
	p-n-heptilfenilvinilsulfona;	
	p-n-octilfenilvinilsulfona;	71
	p-t-octilfenilvinilsulfona;	
30	p-nonilfenilvinilsulfona;	

		<u>Compuesto No.</u>
	p-decilfenilvinilsulfona;	
	p-dodecilfenilvinilsulfona;	72
	p-n-dodecilfenilvinilsulfona;	73
5	p-tridecilfenilvinilsulfona;	74
	p-ciclopentilfenilvinilsulfona;	79
	p-ciclohexilfenilvinilsulfona;	80
	p-biciclo/2,2,1/-hept-2-ilfenilvinilsulfona;	81
	3,4-dimetilfenilvinilsulfona;	
10	2,4-dimetilfenilvinilsulfona;	75
	2,5-dimetilfenilvinilsulfona;	76
	2,4-dietilfenilvinilsulfona;	77
	2,5-dietilfenilvinilsulfona;	
	2,4-diisopropilfenilvinilsulfona;	
15	2,5-diisopropilfenilvinilsulfona;	78
	2,5-di-t-butilfenilvinilsulfona;	
	2,5-diciclohexilfenilvinilsulfona;	
	2,4,6-trimetilfenilvinilsulfona;	
	2,4,6-trietilfenilvinilsulfona;	
20	2,4,6-triisopropilfenilvinilsulfona;	
	2,3,5,6-tetrametilfenilvinilsulfona;	
	2,3,4,5,6-pentametilfenilvinilsulfona;	
	p-alilfenilvinilsulfona;	
	p-propenilfenilvinilsulfona;	
25	p-crotilfenilvinilsulfona;	
	p-metalilfenilvinilsulfona;	
	p-4-pentenilfenilvinilsulfona;	
	p-3-metilcrotilfenilvinilsulfona;	
	p-oleilfenilvinilsulfona;	
30	p-metoxifenilvinilsulfona;	82

		<u>Compuesto No.</u>
	p-etoxifenilvinilsulfona;	
	p-butoxifenilvinilsulfona;	
	p-octilfenilvinilsulfona;	
5	2,4-dimetoxifenilvinilsulfona;	
	2,5-dimetoxifenilvinilsulfona;	
	3,4-dimetoxifenilvinilsulfona;	
	p-metiltiofenilvinilsulfona;	
	p-butiltiofenilvinilsulfona;	
10	p-octiltiofenilvinilsulfona;	
	5-cloro-2-metoxifenilvinilsulfona;	
	2-cloro-4-metoxifenilvinilsulfona;	
	3-cloro-4-metoxifenilvinilsulfona;	
	5-bromo-2-metoxifenilvinilsulfona;	
15	2-bromo-4-metoxifenilvinilsulfona;	
	3-bromo-4-metoxifenilvinilsulfona;	
	3-acetamido-4-metoxifenilvinilsulfona;	
	5-acetamido-2-metoxifenilvinilsulfona;	
	5-nitro-2-metoxifenilvinilsulfona;	
20	2-nitro-4-metoxifenilvinilsulfona;	
	3-nitro-4-metoxifenilvinilsulfona;	
	2-metil-4-metoxifenilvinilsulfona;	
	2-metil-5-metoxifenilvinilsulfona;	
	2-metil-5-clorofenilvinilsulfona;	
25	2-metil-5-bromofenilvinilsulfona;	
	p-fluorfenilvinilsulfona;	84
	p-bromofenilvinilsulfona;	83
	p-clorofenilvinilsulfona;	15
	2,5-diclorofenilvinilsulfona;	
30	3,4-diclorofenilvinilsulfona;	85

Compuesto No.

	2,4,5-triclorofenilvinilsulfona;	
	trifluormetilfenilvinilsulfona;	
	4-cloro-3-nitrofenilvinilsulfona;	
5	3-nitrofenilvinilsulfona;	
	2-nitrofenilvinilsulfona;	
	3,5-dicloro-2-hidroxifenilvinilsulfona;	
	p-acetamidofenilvinilsulfona;	
	p-carboxifenilvinilsulfona;	
10	p-alcoxicarbonilfenilvinilsulfona;	
	p-carbamoilfenilvinilsulfona;	
	p-cianofenilvinilsulfona;	
	p-acetilfenilvinilsulfona;	
	2-naftilvinilsulfona;	86
15	4-bifenililvinilsulfona;	
	n-dodecilvinilsulfona;	9
	n-octadecilvinilsulfona;	10
	1,2-etilenbis(vinilsulfona);	17
	1-etil-1,2-etilenbis(vinilsulfona);	
20	1,4-tetrametilenbis(vinilsulfona);	
	1,6-hexametilenbis(vinilsulfona);	
	1,8-octametilenbis(vinilsulfona);	
	2,2-propilidenbis(vinilsulfona);	
	1,1'-metilenbismetilvinilsulfona;	
25	2-(trimetilestanil)etilvinilsulfona;	
	metil-3-butenilsulfona;	
	etil-4-pentenilsulfona;	
	n-propil-5-hexenilsulfona;	
	isopropil-6-heptenilsulfona;	
30	n-butil-7-octenilsulfona;	
	sec-butil-8-nonenilsulfona;	

Compuesto No.

	terc-butil-9-decenilsulfona;	
	n-pentil-10-undecenilsulfona;	
	isopentil-3-butenilsulfona;	
5	sec-pentil-4-pentenilsulfona;	
	terc-pentil-5-hexenilsulfona;	
	n-hexil-6-heptenilsulfona;	
	ciclohexil-7-octenilsulfona;	
	4-metilciclohexil-8-nonenilsulfona;	
10	metilil-9-decenilsulfona;	
	n-octil-10-undecenilsulfona;	
	terc-octil-3-butenilsulfona;	
	bencil-4-pentenilsulfona;	
	4-clorobencil-5-hexenilsulfona;	
15	6-hexenilfenilsulfona;	
	3-butenil-p-tolilsulfona;	
	3-butenil-p-t-butilfenilsulfona;	87
	4-pentenil-p-etilfenilsulfona;	
	5-hexenil-p-tolilfenilsulfona;	88
20	6-heptenil-p-n-propilfenilsulfona;	
	7-octenil-p-i-propilfenilsulfona;	
	8-nonenil-p-n-butilfenilsulfona;	
	9-decenil-p-s-butilfenilsulfona;	
	10-undecenil-p-tolilsulfona;	89
25	4-pentenil-p-i-butilfenilsulfona;	
	5-hexenil-p-n-amilfenilsulfona;	
	6-heptenil-t-amilfenilsulfona;	
	7-octenil-p-n-hexilfenilsulfona;	
	8-nonenil-p-n-heptilfenilsulfona;	
30	9-decenil-p-octilfenilsulfona;	

Compuesto No.

- 10-undecenil-t-octilfenil sulfona;  
3-butenil-p-nonilfenil sulfona;  
4-pentenil-p-decilfenil sulfona;  
5-hexenil-p-n-dodecilfenil sulfona;  
5 6-heptenil-p-dodecilfenil sulfona;  
7-octenil-p-tridecilfenil sulfona;  
8-nonenil-p-ciclopentilfenil sulfona;  
9-decenil-p-ciclohexilfenil sulfona;  
10-undecenilbiciclo/2,2,1/hept-2-ilfenil sulfona;  
10 3-butenil-3,4-dimetilfenil sulfona;  
4-pentenil-2,4-dimetilfenil sulfona;  
5-hexenil-2,5-dimetilfenil sulfona;  
6-heptenil-2,4-dietilfenil sulfona;  
7-octenil-2,5-dietilfenil sulfona;  
15 8-nonenil-2,4-diisopropilfenil sulfona;  
9-decenil-2,5-diisopropilfenil sulfona;  
10-undecenil-2,5-di-t-butilfenil sulfona;  
3-butenildiciclohexilfenil sulfona;  
4-pentenil-2,4,6-trimetilfenil sulfona;  
20 5-hexenil-2,4,6-trietilfenil sulfona;  
6-heptenil-2,4,6-triisopropilfenil sulfona;  
7-octenil-2,3,5,6-tetrametilfenil sulfona;  
8-nonenil-2,3,4,5,6-pentametilfenil sulfona;  
9-decenil-p-metoxifenil sulfona;  
25 10-undecenil-p-etoxifenil sulfona;  
3-butenil-p-butoxifenil sulfona;  
4-pentenil-p-octoxifenil sulfona;  
5-hexenil-2,4-dimetoxifenil sulfona;  
6-heptenil-2,5-dimetoxifenil sulfona;  
30 7-octenil-3,4-dimetoxifenil sulfona;  
8-nonenil-p-metiltiofenil sulfona;  
9-decenil-p-butiltiofenil sulfona;  
10-undecenil-p-octiltiofenil sulfona;

Compuesto No.

- 5 3-butenil-5-cloro-2-metoxifenil sulfona;  
4-pentenil-2-cloro-2-metoxifenil sulfona;  
5-hexenil-3-cloro-4-metoxifenil sulfona;  
6-heptenil-5-bromo-2-metoxifenil sulfona;  
7-octenil-2-bromo-4-metoxifenil sulfona;  
8-nonenil-3-bromo-4-metoxifenil sulfona;  
9-decenil-3-acetamido-4-metoxifenil sulfona;  
10-undecenil-5-acetamido-2-metoxifenil sulfona;
- 10 3-butenil-2-nitro-4-metoxifenil sulfona;  
4-pentenil-3-nitro-4-metoxifenil sulfona;  
5-hexenil-2-metil-4-metoxifenil sulfona;  
6-heptenil-2-metil-5-metoxifenil sulfona;  
7-octenil-2-metil-5-clorofenil sulfona;  
8-nonenil-2-metil-5-bromofenil sulfona;
- 15 9-decenil-p-fluorfenil sulfona;  
10-undecenil-p-bromofenil sulfona;  
3-butenil-p-clorofenil sulfona;  
4-pentenil-2,5-diclorofenil sulfona;
- 20 5-hexenil-3,4-diclorofenil sulfona;  
6-heptenil-2,4,5-triclorofenil sulfona;  
7-octenil trifluormetilfenil sulfona;  
8-nonenil-4-cloro-3-nitrofenil sulfona;  
9-decenil-3-nitrofenil sulfona;
- 25 10-undecenil-2-nitrofenil sulfona;  
3-butenil-3,5-dicloro-2-hidroxifenil sulfona;  
4-pentenil-p-acetamidofenil sulfona;  
5-hexenil-p-carboxifenil sulfona;  
6-heptenil alcoxycarbonil sulfona;
- 30 7-octenil carbamoilfenil sulfona;

		<u>Compuesto No.</u>
	8-nonenilcianofenil sulfona;	
	9-decenil-p-acetilfenil sulfona;	
	10-undecenil-2-naftil sulfona;	
5	3-butenil-4-bifenilil sulfona;	
	4-pentenil-n-dodecil sulfona;	
	5-hexenil-n-octadecil sulfona.	
	<u>2. Eteres</u>	
	diviniléter;	25
10	etilviniléter;	18
	n-propilviniléter;	
	isopropilviniléter;	
	n-butilviniléter;	19
	isobutilviniléter;	20
15	n-pentilviniléter;	
	n-hexilviniléter;	
	ciclohexilviniléter;	
	n-octilviniléter;	
	isooctilviniléter;	21
20	n-decilviniléter;	22
	n-dodecilviniléter;	23
	hexadecilviniléter;	33
	bencilviniléter;	
	2,2,2-trifluoretilviniléter;	31
25	fenilviniléter;	
	p-clorofenilviniléter;	
	o-tolilviniléter;	
	p-metoxifenilviniléter;	
	2,6,8-trimetil-4-nonilviniléter;	65
30	N,N-dimetilaminoetilviniléter;	32

		<u>Compuesto No.</u>
	dialiléter;	26
	alilglicidiléter;	24
	alilfeniléter;	27
	alil-p-terc-butilfeniléter;	28
5	alil-p-metoxifeniléter;	29
	alil-p-clorofeniléter;	30
	alil(tetrahidro-1,1-dioxo-3-tienil)éter;	34
	1,4-diviniloxibutano;	
	3-vinil-7-oxabicyclo/4,1,0/heptano;	
10	3,9-divinil-2,4,8,10-tetraoxaspiro/5,5/undeceno;	63
	3-butenilviniléter;	
	di(3-butenil)éter;	
	4-penteniletéter;	
	5-hexenil-n-propiléter;	
15	6-heptenilisopropiléter;	
	7-octenil-n-butiléter;	
	8-nonenilisobutiléter;	
	9-decenil-n-pentiléter;	
	10-undecenil-n-hexiléter;	
20	3-butenilciclohexiléter;	
	4-pentenil-n-octiléter;	
	5-hexenil-isooctiléter;	
	6-heptenil-n-noniléter;	
	7-octenil-n-deciléter;	
25	8-nonenil-n-dodeciléter;	
	9-decenilhexadeciléter;	
	10-undecenilbenciléter;	
	3-butenil-2,2,2-trifluoretiléter;	
	4-pentenilfeniléter;	
30	5-hexenil-p-clorofeniléter;	

Compuesto No.

- 5 6-heptenil-o-toliléter;  
7-octenil-p-metoxiléter;  
8-nonenil-2,6,8-trimetil-4-noniléter;  
9-decenil-N,N-dimetilaminoetiléter;  
3-butenil-N,N-dimetilaminoetiléter;  
3-butenilaliléter;  
4-pentenilglicidiléter;  
5-hexenil-feniléter;  
10 6-heptenil-p-metilfeniléter;  
7-octenil-p-t-butilfeniléter;  
8-nonenil-p-metoxifeniléter;  
9-decenil-p-clorofeniléter;  
10-undecenil-p-bromofeniléter;  
15 3-butenil-p-trifluormetilfeniléter;  
4-pentenil-p-metoxifeniléter;  
5-hexenil(tetrahidro-1,1-dioxo-3-tienil)éter.

3. Tioéteres

- 20 dialilsulfuro; 36  
alilmetilsulfuro;  
alil-etilsulfuro;  
alil-n-propilsulfuro;  
alilisopropilsulfuro;  
alil-n-butilsulfuro;  
25 alilisobutilsulfuro;  
alil-n-pentilsulfuro;  
alil-n-hexilsulfuro;  
alilciclohexilsulfuro;  
alil-n-octilsulfuro;  
30 alilisoctilsulfuro;

		<u>Compuesto No.</u>
	alildecilsulfuro;	
	alilhexadecilsulfuro;	
5	alilbencil sulfuro;	35
	alilfenil sulfuro;	
	alil-p-clorofenil sulfuro;	
	metilvinilsulfuro;	
	etilvinilsulfuro;	
	n-propilvinilsulfuro;	
10	n-butilvinilsulfuro;	
	n-hexilvinilsulfuro;	
	ciclohexilvinilsulfuro;	
	n-octilvinilsulfuro;	
	hexadecilvinilsulfuro;	
15	alilvinilsulfuro;	
	bencilvinilsulfuro;	
	fenilvinilsulfuro;	
	p-terc-butilfenilvinilsulfuro;	
20	o-tolilvinilsulfuro;	
	p-clorofenilvinilsulfuro;	37
	3-butenilmetilsulfuro;	
	4-penteniletilsulfuro;	
	5-hexenil-n-propilsulfuro;	
25	6-heptenilisopropilsulfuro;	
	7-octenil-n-butilsulfuro;	
	8-nonenilisobutilsulfuro;	
	9-decenil-n-pentilsulfuro;	
	10-undecenil-n-hexilsulfuro;	
30	3-butenilciclohexilsulfuro;	

		<u>Compuesto No.</u>
	4-pentenil-n-octilsulfuro;	
	5-hexenilisoctilsulfuro;	
	6-heptenildecilsulfuro;	
5	7-octenilhexadecilsulfuro;	
	8-nonenilbencilsulfuro;	
	9-decenilfenilsulfuro;	
	10-undecenil-p-clorofenilsulfuro;	
	3-butenilbencilsulfuro;	
10	4-pentenil-p-terc-butilfenilsulfuro;	
	5-hexenil-o-tolilsulfuro;	
	6-heptenil-p-bromofenilsulfuro;	
	di(3-butenil) sulfuro.	
	<u>4. Esteres</u>	
15	divinilcarbonato;	
	dialilcarbonato;	52
	dimetalilcarbonato;	
	alil-N-metilcarbamato;	54
	alil-N-etilcarbamato;	
20	alil-N-propilcarbamato;	
	alil-N-n-butilcarbamato;	
	alil-N-n-octilcarbamato;	
	alil-N-dodecilcarbamato;	
	alil-N-fenilcarbamato;	
25	alil-2-furoato;	53
	metilacrilato;	
	etilacrilato;	42, 43
	n-propilacrilato;	
	isopropilacrilato;	
30	n-butilacrilato;	

		<u>Compuesto No.</u>
	n-pentilacrilato;	
	n-hexilacrilato;	
	ciclohexilacrilato;	
5	n-octilacrilato;	
	n-decilacrilato;	
	n-dodecilacrilato;	44
	n-octadecilacrilato;	
	bencilacrilato;	
10	fenilacrilato;	
	p-clorofenilacrilato;	
	1,2-etilendiacrilato;	45
	1,4-tetrametilendiacrilato;	
	1,6-hexametilendiacrilato;	
15	1,8-octametilendiacrilato;	
	1,10-decametilendiacrilato;	
	1,12-dodecametilendiacrilato;	
	metilmetacrilato;	
	etilmetacrilato;	
20	propilmetacrilato;	
	isopropilmetacrilato;	
	n-butilmetacrilato;	
	hexilmetacrilato;	
	ciclohexilmetacrilato;	
25	n-octilmetacrilato;	
	n-decilmetacrilato;	
	n-dodecilmetacrilato;	
	2-hidroxietilmetacrilato;	
	bencilmetacrilato;	
30	alilmetacrilato;	

Compuesto No.

- fenilmetacrilato;  
p-clorofenilmetacrilato;  
terc-butilaminoetilmetacrilato;  
N-N-dimetilaminoetilmetacrilato;  
5 1,2-etilendimetacrilato;  
1,4-tetrametilendimetacrilato;  
1,6-hexametilendimetacrilato;  
3-butenilvinilcarbonato;  
4-pentenilalilcarbonato;  
10 5-hexenilmetalilcarbonato;  
6-heptenil-N-metilcarbamato;  
7-octenil-N-etilcarbamato;  
8-nonenil-N-propilcarbamato;  
9-decenil-N-n-butilcarbamato;  
15 10-undecenil-N-n-octilcarbamato;  
3-butenil-N-dodecilcarbamato;  
4-pentenil-N-fenilcarbamato;  
5-hexenil-2-furoato;  
metil-6-heptenoato;  
20 etil-7-octenoato;  
n-propil-8-nonenoato;  
isopropil-9-decenoato;  
n-butil-10-undecenoato;  
n-pentil-3-butenoato;  
25 n-hexil-4-pentenoato;  
ciclohexil-5-hexenoato;  
n-octil-6-heptenoato;  
n-decil-7-octenoato;  
n-dodecil-8-nonenoato;  
30 n-octadecil-9-decenoato;

Compuesto No.

- bencil-10-undecenoato;
- fenil-3-butenato;
- p-clorofenil-4-pentenoato;
- 5 1,2-etilen-di(4-pentenoato);
- 1,4-tetrametilen-di(5-hexenoato);
- 1,6-hexametilen-di(6-heptenoato);
- 1,8-octametilen-di(7-octenoato);
- 1,10-decametilen-di(8-nonenoato);
- 10 1,12-dodecametilen-di(9-decenoato);
- etil-2-metil-3-butenato;
- propil-2-metil-4-pentenoato;
- isopropil-2-metil-5-hexenoato;
- n-butil-1-metil-6-heptenoato;
- 15 hexil-2-metil-7-octenoato;
- ciclohexil-2-metil-8-nonenoato;
- n-octil-2-metil-9-decenoato;
- n-decil-2-metil-10-undecenoato;
- n-dodecil-2-metil-3-butenato;
- 20 2-hidroxi-etil-2-metil-4-pentenoato;
- bencil-2-metil-5-hexenoato;
- alil-2-metil-6-heptenoato;
- fenil-2-metil-7-octenoato;
- p-clorofenil-2-metil-8-nonenoato;
- 25 terc-butilaminoetil-2-metil-9-decenoato;
- N-N-dimetilaminoetil-2-metil-10-undecenoato;
- 1,2-etilen-di(2-metil-3-butenato);
- 1,4-tetrametilen-di(2-metil-4-pentenoato);
- 1,6-hexametilen-di(2-metil-5-hexenoato);

	<u>5. Amidas</u>	<u>Compuesto No.</u>
	acrilamida;	38
	N-metilacrilamida;	
	N-hidroximetilacrilamida;	40
5	N-etilacrilamida;	
	N-isopropilacrilamida;	
	N-n-butilacrilamida;	
	N-terc-butilacrilamida;	39
	N-n-octilacrilamida;	
10	N-dodecilacrilamida;	
	N,N'-metilenbisacrilamida;	41
	N-fenilacrilamida;	
	N,N'-tetrametilenbisacrilamida;	
15	N,N'-hexametilenbisacrilamida;	
	N-alilacrilamida;	
	metacrilamida;	
	N-metilmetacrilamida;	
	N-etilmetacrilamida;	
20	N-isopropilmetacrilamida;	
	N-n-butilmetacrilamida;	
	N-hexadecilmetacrilamida;	
	N-terc-butilmetacrilamida;	
	N-octadecilmetacrilamida;	
25	N-fenilmetacrilamida;	
	N,N-dimetilmetacrilamida;	
	N,N-dietilmetacrilamida;	
	N,N-di-n-butilmetacrilamida;	
	N,N-di-n-octilmetacrilamida;	
30	N-metil-3-butenamida;	
	N-hidroxi-4-pentenamida;	

Compuesto No.

- 5 N-etil-5-hexenamida;  
N-isopropil-6-heptenamida;  
N-n-butil-7-octenamida;  
N-terc-butil-8-nonenamida;  
N-n-octil-9-decenamida;  
N-dodecil-10-undecenamida;  
N-fenil-3-butenamida;  
N,N'-metilenbis(4-pentenamida);  
N-fenil-5-hexenamida;  
10 N,N'-tetrametilenbis(6-heptenamida);  
N,N'-hexametilenbis(7-octenamida);  
N-alil-8-nonenamida;  
N-metil-9-decenamida;  
N-metil-2-metil-10-undecenamida;  
15 N-etil-2-metil-3-butenamida;  
N-isopropil-2-metil-4-pentenamida;  
N-n-butil-2-metil-5-hexenamida;  
N-hexadecil-2-metil-6-heptenamida;  
N-terc-butil-2-metil-7-octenamida;  
20 N-octadecil-2-metil-8-nonenamida;  
N-fenil-1-metil-9-decenamida;  
N-fenil-2-metil-10-undecenamida;  
N-fenil-2-metil-3-butenamida;  
N,N-dimetil-2-metil-4-pentenamida;  
25 N,N-dietil-2-metil-5-hexenamida;  
N,N-di-n-butil-2-metil-6-heptenamida;  
N,N-di-n-octil-2-metil-7-octenamida;

6. Fosfonatos

- 30 dietilvinilfosfonato;  
di-n-butilvinilfosfonato;

		<u>Compuesto No.</u>
5	di-n-hexilvinilfosfonato; diciclohexilvinilfosfonato; di-n-octilvinilfosfonato; di-dodecilvinilfosfonato; di-hexadecilvinilfosfonato; dibencilvinilfosfonato; difenilvinilfosfonato; dietil-1-etoxivinilfosfonato.	64
10	7. <u>Piridinas</u>	
	2-vinilpiridina;	55
	3-vinilpiridina;	
	4-vinilpiridina;	57
	2-metil-5-vinilpiridina;	56
15	5-metil-2-vinilpiridina; 6-metil-2-vinilpiridina; 6-butil-2-vinilpiridina; 2,6-dimetil-4-vinilpiridina; 4-t-butil-2-vinilpiridazina;	
20	2-alilpiridazina; 3-alilpiridazina; 4-alilpiridazina; 2-(3-butenil)piridazina; 3-(3-butenil)piridina;	
25	4-(3-butenil)piridina; 3-(4-pentenil)piridina; 4-(5-hexenil)piridina; 2-metil-5(3-butenil)piridina; 2-metil-5(7-heptenil)piridina;	
30	2-metil-5(9-nonenil)piridina; 5-metil-2(4-pentenil)piridina;	

		<u>Compuesto No.</u>
5	5-metil-2(6-hexenil)piridina; 5-metil-2(8-octenil)piridina; 5-metil-2(10-decenil)piridina; 6-metil-2-(3-butenil)piridina; 6-butil-2-(4-pentenil)piridina; 2,6-dimetil-2-(3-butenil)piridina; 2,6-dimetil-2-(5-hexenil)piridina; 4-t-butil-2-(6-heptenil)piridina.	
10	8. <u>Otros heterociclos nitrogenados</u>	
	N-vinylimidazol;	50
	N-vinil-2-metylimidazol;	
	N-vinil-2-fenylimidazol;	
	N-vinil-4,5-dimetylimidazol;	
15	N-vinil-4,5-difenylimidazol;	
	N-vinilcarbazol;	48
	N-vinil-2-pirrolidinona;	49
	N-(3-butenil)imidazol;	
	N-(5-hexenil)imidazol;	
20	N-(6-heptenil)-2-metylimidazol;	
	N-(7-octenil)-2-fenylimidazol;	
	N-(8-nonenil)-4,5-dimetylimidazol;	
	N-(9-decenil)-4,5-difenylimidazol;	
	N-(10-undecenil)carbazol;	
25	N-(3-butenil)-2-pirrolidinona;	
	N-(5-hexenil)-2-pirrolidinona;	
	N-(7-octenil)-2-pirrolidinona.	
	9. <u>Ureas</u>	
	alilurea;	46
30	N-alil-N'-fenilurea;	

Compuesto No.

- 5 N-alil-N'-benzoilurea;  
N-alil-N'-butilurea;  
N-alil-N'-metilurea;  
N-alil-N'-n-octilurea;  
N,N'-dialilurea;  
N-alil-N',N'-dimetilurea;  
N-alil-N',N'-dibutilurea;  
N-alil-N',N'-difenilurea;  
10 N-3-butenil)urea;  
N-(4-pentenil)-N'-fenilurea;  
N-(5-hexenil)-N'-benzoilurea;  
N-(6-heptenil)-N'-butilurea;  
N-(7-octenil)-N'-metilurea;  
15 N-(8-nonenil)-N'-n-octilurea;  
N,N'-di(9-decenil)urea;  
N-(10-undecenil)-N',N'-dimetilurea;  
N-(3-butenil)-N',N'-dibutilurea;  
N-(4-pentenil)-N',N'-difenilurea.

20

10. Tioureas

47

- aliltiourea;  
N-alil-N'-benzoiltiourea;  
N-alil-N'-butiltiourea;  
N-alil-N'-metiltiourea;  
25 N-alil-N'-n-octiltiourea;  
N-alil-N'-feniltiourea;  
N,N'-dialiltiourea;  
N-alil-N',N'-dimiltiourea;  
N-alil-N',N'-dibutiltiourea;  
30 N-alil-N',N'-difeniltiourea;

Compuesto No.

- 5 N-(3-butenil)tiourea;  
N-(4-pentenil)-N'-benzoiltiourea;  
N-(5-hexenil)-N'-butiltiourea;  
N-(6-heptenil)-N'-metiltiourea;  
N-(7-octenil)-N'-n-octiltiourea;  
N-(8-nonenil)-N'-feniltiourea;  
N,N'-di(9-decenil)tiourea;  
N-(10-undecenil)-N',N'-dimiltiourea;  
10 N-(3-butenil)-N',N'-dibutiltiourea;  
N-(4-pentenil)-N',N'-difeniltiourea.

11. Silanos

- viniltrimetoxisilano;  
viniltrietoxisilano; 59  
viniltributoxisilano;  
15 viniltrihexiloxisilano;  
viniltriciclohexiloxisilano;  
viniltrioctoxisilano;  
viniltrifenoxisilano;  
viniltribenciloxisilano;  
20 divinildimetilsilano;  
aliltrimetoxisilano;  
aliltrietoxisilano;  
aliltributoxisilano;  
aliltriciclohexiloxisilano;  
25 aliltrifenoxisilano;  
(3-butenil)trimetoxisilano;  
(4-pentenil)trietoxisilano;  
(5-hexenil)tributoxisilano;  
(6-heptenil)trihexiloxisilano;  
30 (7-octenil)triciclohexiloxisilano;

Compuesto No.

5	(8-nonenil) trioctoxisilano; (9-decenil) trifenoxisilano; (10-undecenil) tribenciloxisilano; (3-butenil) tribenciloxisilano; (4-pentenil) trifenoxisilano; (5-hexenil) trioctoxisilano; (6-heptenil) triciclohexiloxisilano; (7-octenil) trihexiloxisilano.	
10	12. <u>Alcoholes</u>	
	alil-alcohol;	62
	metalil-alcohol;	
	3-buten-1-ol;	
	2-metil-2-propen-1-ol;	
15	4-penten-1-ol;	
	4-penten-2-ol;	
	1-penten-3-ol;	
	2-metil-3-buten-1-ol;	
	3-metil-3-buten-1-ol;	
20	2-metil-4-penten-2-ol;	
	4-metil-1-penten-3-ol;	
	1,5-hexadien-3-ol;	
	9-decen-1-ol;	
	10-undecen-1-ol;	
25	1-(tetrahidro-1,1-dioxo-2-tienil)-3-buten-2-ol;	58
	5-hexen-1-ol;	
	6-hepten-1-ol;	
	7-octen-1-ol;	
	8-nonen-1-ol.	

		<u>Compuesto No.</u>
	13. <u>Nitrilos</u>	
	acrilonitrilo;	61
	metacrilonitrilo;	
	alilcianida;	
5	3-butenonitrilo;	
	4-pentenitrilo;	
	5-hexenonitrilo;	
	6-heptenonitrilo;	
	7-octenonitrilo;	
10	8-nonenonitrilo;	
	9-decenonitrilo;	
	10-undecenonitrilo.	
	14. <u>Bencenos</u>	
	o-divinilbenceno;	
15	m-divinilbenceno;	
	p-divinilbenceno;	
	m-diisopropenilbenceno;	60
	p-diisopropenilbenceno;	
	alil-(3,4-metilendioxi)benceno;	
20	2-cloroestireno;	
	3-cloroestireno;	
	4-cloroestireno;	
	4-metilestireno;	
	o-metilestireno;	
25	4-metoxiestireno;	
	4-etoxiestireno;	
	2,5-dimetoxiestireno;	
	2,5-dicloroestireno;	
	(3-butenil)benceno;	
30	(4-pentenil)benceno;	
	p-di(5-hexenil)benceno;	
	m-di(6-heptenil)benceno;	

Compuesto No.

- 5 p-di(6-heptenil)benceno;  
7-octenil-(3,4-metilendioxi)benceno;  
2-cloro-(7-octenil)benceno;  
3-bromo-(8-nonenil)benceno;  
4-cloro-(9-decenil)benceno;  
4-metil-(10-undecenil)benceno;  
2-metil-(3-butenil)benceno;  
4-metoxi-(4-pentenil)benceno;  
10 4-etoxi-(5-hexenil)benceno;  
2,5-dimetoxi-(6-heptenil)benceno;  
2,5-dicloro-(7-octenil)benceno;  
2-trifluormetil-(8-nonenil)benceno;  
2,5-dibromo-(9-decenil)benceno.

15 En esta invención se utiliza hidruro de trimetilestano que tiene la siguiente fórmula:  $(CH_3)_3Sn-H$ . Este hidruro de organoestano se prepara por procedimientos conocidos, tales como los que se describen en las siguientes referencias:

- 20 K. Hayashi, J. Iyoda e I. Shiihara, J. Organometal. Chem., 10, 81 (1967).  
H. G. Kuivila, Advan. Organometal Chem., 1, 47 (1964).  
W. P. Neumann, Angew. Chem., Internat. Edit., 2, 165 (1963).

25 La aplicación de los compuestos de la invención como insecticidas y herbicidas, se puede efectuar de distintos modos. Para aplicaciones prácticas, los compuestos de la invención se pueden utilizar solos, o disueltos o suspendidos en vehículos adecuados, tales como agua, alcoholes, cetonas, fenoles,  
30 toluenos o xilenos. Opcionalmente, se pueden añadir a la

5 formulación, para facilitar su manejo, uno o más agentes de superficie activa y/o diluyentes inertes. Las formulaciones pueden tener la forma de polvos, gránulos, polvos humectables, pastas, concentrados emulsionables, aerosoles, concentrados en solución acuosa o sólidos solubles en agua.

10 Por ejemplo, los compuestos de la invención se pueden aplicar como polvos cuando se mezclan con o se absorben en vehículos sólidos en polvo, tales como los diversos silicatos minerales, por ejemplo mica, talco, pirofilita y arcillas, o como líquidos o pulverizaciones cuando se incorporan en un vehículo líquido, como en solución en un disolvente adecuado tal como acetona, benceno o queroseno, o dispersados en un medio no disolvente adecuado, por ejemplo agua.

15 En la protección de plantas (incluyendo el término partes de plantas), los productos químicos obtenidos por la presente invención se aplican preferiblemente como emulsiones acuosas que contienen un agente dispersante de superficie activa que puede ser de carácter aniónico, no iónico o catiónico. Dichos agentes de superficie activa son bien conocidos, haciéndose

20 referencia a la Patente USA No. 2.547.724, columnas 3 y 4, en donde se pueden encontrar ejemplos detallados de los mismos. Los productos químicos obtenidos por la invención se pueden mezclar con tales agentes dispersantes de superficie activa, con o sin un disolvente orgánico, como concentrados para su

25 ulterior adición a agua, para preparar suspensiones acuosas de los productos químicos de la concentración deseada. Los productos químicos obtenidos por la invención se pueden mezclar con vehículos sólidos en polvo, tales como silicatos minerales junto con un agente dispersante de superficie activa, para

30 obtener un polvo humectable que a continuación se puede aplicar directamente al lugar a proteger, o puede sacudirse con

5 agua para formar una suspensión del producto químico (y vehí-  
culo sólido en polvo) en agua para la aplicación en dicha  
forma. Los productos químicos obtenidos por la presente in-  
vención se pueden aplicar al lugar a proteger mediante el  
10 método de aerosol. Las soluciones para el tratamiento de aere-  
sol pueden prepararse disolviendo el producto químico directa-  
mente en el vehículo aerosol que es líquido bajo presión pero  
que es un gas a temperatura ordinaria (por ejemplo, 20°C) y  
presión atmosférica, o la solución de aerosol se puede prepa-  
15 rar disolviendo primero el producto químico en un disolvente  
menos volátil y mezclando a continuación dicha solución con  
el vehículo aerosol líquido altamente volátil. Los productos  
químicos obtenidos por la invención se pueden utilizar en  
mezcla con vehículos que son activos por sí mismos, por ejem-  
plo otros insecticidas, acaricidas, fungicidas o bactericidas.

20 Estas formulaciones contendrán cantidades de  
los compuestos eficaces para el método particular de control.  
Estas cantidades pueden variar ampliamente; normalmente, la  
gama es de 0,1 a 95 % de ingrediente activo. Las diluciones  
de pulverización pueden contener desde unas cuantas partes  
por millón hasta concentrados de concentración total aplicados  
por técnicas de volumen ultrabajo. La concentración por unidad  
de área, en donde las plantas constituyen el área a tratar,  
puede variar de 0,011 a 11 kg por hectárea.

25 Normalmente, los compuestos se aplican directa-  
mente. Para controlar ácidos, por ejemplo, se aplican pulveri-  
zaciones de los compuestos directamente a los ácidos, a las  
plantas de las cuales se alimentan o a ambos. Las pulveriza-  
ciones aplicadas a las plantas infestadas con ácidos destrui-  
30 rán de un modo eficaz, incluso si no se verifica un contacto

5 directo, como cuando los ácidos se adhieren a la superficie interna de una hoja rizada o residen en una vaina de hoja protegida de, por ejemplo, una planta de grano. Otro método eficaz para el ataque comprende la aplicación de los compuestos a la tierra o a otro medio en el cual viven las plantas infestadas con insectos. Los compuestos actúan sistémicamente sobre los insectos después de que el compuesto es absorbido por las plantas.

10 Los insectos dañinos y plagas relacionadas, tales como ácaros, atacan una amplia variedad de plantas, incluyendo las ornamentales y las agrícolas tales como crisantemo, azalea, algodón, maíz, trigo, manzana y tabaco, e infligen daños al extraer jugos que son vitales para las plantas, al secretar toxinas y frecuentemente al transmitir enfermedades. Los compuestos de la invención pueden evitar tales daños. Los métodos de aplicación y la selección y concentración de estos compuestos variará, naturalmente, en función de circunstancias tales como área, clima, enfermedades prevalentes, etc. Cualquier experto en la técnica podrá seleccionar el modo más adecuado por simple experimentación.

20 Los siguientes ejemplos demuestran el empleo de los procedimientos antes descritos para obtener los compuestos de organoestaño de esta invención, así como su utilización como insecticidas y herbicidas.

25 EJEMPLO 1

Un tubo de reacción Schlenk de cristal pyrex, de dos cuellos, de 80 ml, acoplado con un agitador magnético, se barre totalmente con nitrógeno y se mantiene en un estado libre de aire. El tubo se carga entonces con una mezcla de 30 16,5 g (100 mmoles) de hidruro de trimetilestaño y 5,9 g

(50 mmoles) de divinilsulfona, se tapa y se irradia entonces por medio de una lámpara de vapor de mercurio de 100 watos durante 4 horas. La mezcla de reacción se mantiene a 20°C y se agita magneticamente. La recristalización del producto sólido en éter de petróleo proporciona 15 g de 2,2'-sulfonil-bisetiltrimetilestannano, p.f. 78,5-80,5°C, compuesto 1 de la Tabla I. La presencia de los grupos sulfonilo y trimetilestaño es evidenciada por las bandas fuertes de absorción infrarroja en 1300  $\text{cm}^{-1}$ , 1240  $\text{cm}^{-1}$ , 1140  $\text{cm}^{-1}$ , 1105  $\text{cm}^{-1}$  y 765  $\text{cm}^{-1}$  usando un disco de KBr. La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (rnm) demuestra lo siguiente: los protones alfa con respecto a la mitad sulfonilo aparecen como un multiplete complejo centrado en 302 Hz (4 protones), los protones beta con respecto a la mitad sulfonilo aparecen como un multiplete complejo centrado en 114,5 Hz (4 protones), los protones del grupo trimetilestaño aparecen en 14,5 Hz, singlete acompañado por una banda satélite en cualquiera de los lados (9 protones).

Análisis: Calculado para  $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Sn}$  (%):

C, 26,9; H, 5,87; S, 7,17; Sn, 53,0.

Encontrado: C, 26,9; H, 6,16; S, 6,89; Sn, 52,6.

#### EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra el empleo de un disolvente en la reacción descrita en el ejemplo 1.

Usando el aparato y método del ejemplo 1, se cargan, en el tubo de reacción Schlenk de cristal, 46 g (279 mmoles) de hidruro de trimetilestaño, 16,5 g (139 mmoles) de divinilsulfona y 30 ml de benceno. El tubo se irradia con agitación a 20°C bajo un manto de nitrógeno, durante 18 horas. Después de filtración y evaporación del disolvente, el producto en bruto se recristaliza en éter de petróleo para dar 48,5

gramos de 2,2'-sulfonilbistrimetilestannano, p.f. 78,3-79,3°C, compuesto 2 de la Tabla 1. El análisis es igual al del ejemplo 1 anterior.

5 Los compuestos 16, 46 y 53, que se muestran en la siguiente Tabla 1, se preparan respectivamente utilizando el aparato del ejemplo 1 y los siguientes procedimientos específicos:

EJEMPLO 3

10 Se irradia durante 18 horas una mezcla de 4,4 ml (5 g, 42,4 mmoles) de divinilsulfona, 5 ml (42,4 mmoles) de hidruro de trimetilestaño y 5 ml de tolueno. Después de la filtración y evaporación del disolvente, se obtiene un residuo líquido. Se añaden 5 ml de piridina al producto en bruto, con agitación y enfriamiento. Después de agitar durante 2 horas  
15 a temperatura ambiente, se separa el exceso de piperidina bajo presión reducida, dejando 9,2 g de un aceite. A una solución de 5,2 g de este aceite en 50 ml de benceno, se añaden 1,25 ml de yoduro de metilo. Después de agitar durante 3 días a temperatura ambiente, se recogen por filtración 2,3 g de un  
20 sólido. La purificación del sólido por precipitación a partir de una solución en acetona con éter etílico proporciona 2-(2-piperidinoetilsulfonil)-etiltrimetilestannano, metioduro, p.f. 122-124°C, compuesto 16 de la Tabla 1. La presencia de las mitades sulfonilo y trimetilestaño se evidencia por las  
25 bandas de absorción infrarroja en  $1305\text{ cm}^{-1}$ ,  $1260\text{ cm}^{-1}$  y  $1120\text{ cm}^{-1}$  y a  $770\text{ cm}^{-1}$ , usando un disco de KBr.

Análisis: Calculado para  $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{INO}_2\text{SSn}$  (%):

C, 30,61; H, 5,93; N, 2,75.

Encontrado: C, 30,08; H, 5,87; N, 2,83.

EJEMPLO 4

Se refluje durante 2 horas, una mezcla de 8 g (30 mmoles) de 2-(etoxicarbonil)etiltrimetilestannano (compuesto 47), 5 ml de hidrazina al 95 % (150 mmoles) en 10 ml de etanol. Los volátiles se eliminan a presión reducida. La destilación del producto en bruto proporciona 5,26 g de 2-(hidrazinocarbonil)etiltrimetilestannano, p.e. 92-98°C (0,07 mm), compuesto 42 de la Tabla 1. El espectro infrarrojo del destilado muestra las siguientes absorciones características: 3300 cm<sup>-1</sup> (N-H), 1660 cm<sup>-1</sup> y 1530 cm<sup>-1</sup> ( $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-N=}$ ) y 760 cm<sup>-1</sup> ( $-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ). Un cromatograma de gas de la muestra evidencia una única cresta sobre una columna de 1,8 m x 3,17 mm obtenida comercialmente, rellena con 10 % de caucho de goma de sílica sobre tierra de diatomeas silanada. El espectro rnm exhibe las siguientes absorciones protónicas: un singlete amplio en 752 Hz (1 protón) asignado a N-H, un singlete en 388 Hz (2 protones) asignado a NH<sub>2</sub>, un triplete centrado en 235 Hz (2 protones) asignado a  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-O-CH}_2$ , un triplete centrado en 98 Hz (2 protones) asignado a CH<sub>2</sub>-Sn, un triplete centrado a 6 Hz (9 protones) asignado a Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.  
Análisis: Calculado para C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>OSn (%):  
C, 28,72; H, 6,43; N, 11,17.  
Encontrado: C, 28,08; H, 6,44; N, 10,53.

EJEMPLO 5

Un tubo de reacción Schlenk de cristal pyrex, de dos cuellos, de 80 ml, conteniendo una barra agitadora magnética revestida con teflón, se barre totalmente con nitrógeno y se mantiene en un estado libre de aire. El tubo se carga con 10,7 g (42,5 mmoles) de 3-butenil-4-p-butilfenilsulfona y 7 g (42,5 mmoles) de hidruro de trimetilestano, se tapa y se

coloca en un baño de agua a 20°C. El tubo se irradia durante 70 horas mediante una lámpara de vapor de mercurio de 100 wattios que se encuentra situada en un tubo de ensayo grande y colocada en el mismo baño a 5-10 cm del tubo de reacción.

5 La recristalización del producto sólido en éter de petróleo proporciona 3,6 g de 4-(4-t-butilfenilsulfonyl)butiltrimetilestannano, p.f. 80-81,8°C. La presencia de las mitades sulfonyl y trimetilestano se evidencian por fuertes bandas de absorción infrarroja en 1300 cm<sup>-1</sup>, 1282 cm<sup>-1</sup>, 1147 cm<sup>-1</sup> (-SO<sub>2</sub>-) y 780 cm<sup>-1</sup> [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn-] empleando un disco de KBr. La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) muestra lo siguiente:

10

Los protones aromáticos aparecen como dos multipletes centrados cada uno en 777 y 753 Hz (teniendo cada uno dos protones); los protones alfa con respecto a la mitad sulfonyl aparecen como un multiplete complejo centrado en 307 Hz (2 protones); los protones metileno beta y gamma con respecto al grupo sulfona aparecen como un multiplete complejo centrado en 162 Hz (4 protones); los protones metilo del grupo t-butilo aparecen como un singlete en 134 Hz (9 protones);

15

Los protones metileno adyacentes al átomo de estaño aparecen como una mitad compleja centrada en 73 Hz (2 protones); los protones del grupo trimetilestano aparecen en la misma mutación química que tetrametilsilano (referencia interna) ~ 1 Hz.

20

25 Análisis: Calculado para C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>SSn (%)

C, 48,94; H, 7,25; S, 7,68; Sn, 28,45.

Encontrado: C, 49,06; H, 7,33; S, 8,19; Sn, 27,60.

#### EJEMPLO 6

Se emplea el procedimiento descrito en el ejemplo 5 excepto que los reactantes consisten en 10,1 g (42,5 mmoles)

30

de 5-hexenil-p-tolilsulfona y 14 g (85 mmoles) de hidruro de trimetilestaño. La mezcla de reacción se irradia durante 232 horas. El exceso de hidruro de trimetilestaño se deja evaporar de la mezcla de reacción bajo un flujo de nitrógeno.

5 La 5-hexenil-p-tolil-sulfona sin reaccionar se separa de la mezcla de reacción por destilación a  $1 \times 10^{-3}$  mm Hg dejando 3,25 g de producto en bruto. La cromatografía en columna del residuo de destilación sobre gel de sílice, empleando tolueno y 1 % de acetona en tolueno como eluentes, proporciona un  
10 aceite, 6-(p-tolilsulfonil)hexiltrimetilestannano. La presencia de ambas mitades sulfonilo y trimetilestaño son evidenciadas por las fuertes bandas de absorción infrarroja en  $1315 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1285 \text{ cm}^{-1}$  y  $1140 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{SO}_2-$ ) y  $760 \text{ cm}^{-1}$   $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-]$ . La RMN muestra lo siguiente:

15 Los protones aromáticos aparecen como dos multipletes centrados cada uno en 775 y 732 Hz (2 protones cada uno); los protones alfa con respecto al grupo sulfonil, aparecen como un multiplete complejo centrado en 303 Hz (2 protones); los protones metilo del grupo tolilo aparecen como un singlete  
20 en 243 Hz (3 protones); los protones metileno alfa a epsilon con respecto al grupo sulfona aparecen como un multiplete complejo ampliado centrado en 147 Hz (8 protones); los protones del grupo metileno unidos al átomo de estaño aparecen como un triplete centrado en 74 Hz (2 protones); los protones del grupo  
25 trimetilestaño aparecen como un singlete en -2 Hz acompañado por una banda satélite en cualquier lado (9 protones).

Análisis: Calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{SSn}$  (%):

C, 47,67; H, 7,00. Encontrado: C, 47,52; H, 7,07.

#### EJEMPLO 7

30 Se emplea el procedimiento descrito en el ejemplo

5, excepto que los reactantes consisten en 13,1 g (42,5 mmoles) de 10-undecenil-p-tolilsulfona y 14 g (85 mmoles) de hidruro de trimetilestaño. La mezcla de reacción se irradia durante 189 horas. El exceso de hidruro de trimetilestaño se deja evaporar de la mezcla de reacción bajo un flujo de nitrógeno. El aceite residual pesa 15,5 g. Una mitad del producto en bruto se cromatografía en una columna que contiene gel de sílice, empleando como eluentes tolueno y 2 % de acetona en tolueno. El producto, 11-(p-tolilsulfonil)undeciltrimetilestannano, se obtiene como un aceite. La presencia de ambos grupos sulfonilo y trimetilestaño es evidenciada por las fuertes bandas de absorción infrarroja en  $1315\text{ cm}^{-1}$ ,  $1300\text{ cm}^{-1}$ ,  $1285\text{ cm}^{-1}$ ,  $1140\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{SO}_2-$ ) y  $760\text{ cm}^{-1}$   $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]$ .

La RMN muestra lo siguiente:

Los protones aromáticos aparecen como dos multipletes centrados cada uno en 771 y 728 Hz (2 protones cada uno); los protones alfa con respecto a la mitad sulfonilo consisten en un multiplete centrado en 300 Hz (2 protones); los protones metilo con respecto al grupo toliilo aparecen como un singlete en 240 Hz (3 protones); el metileno  $[-(\text{CH}_2)_9-]$  aparece como un multiplete ampliado con un máximo de cresta en 161 y 119 Hz (18 protones); los protones metileno alfa con respecto al átomo de estaño aparecen como un triplete centrado en 76 Hz (2 protones); los protones del grupo trimetilestaño aparecen como un singlete en 0 Hz acompañado por una banda satélite en cualquiera de los lados (9 protones).

Análisis: Calculado para  $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{SSn}$  (%):

C, 53,29; H, 8,09. Encontrado: C, 53,81; H, 8,09.

#### EJEMPLO 8

Utilizando los procedimientos y aparato descrito

anteriormente y detallados en los ejemplos 1 y 2, se preparan otros compuestos de organoestaño de esta invención y, junto con los productos de los ejemplos 1-7, se identifican en la siguiente Tabla 1 en donde la expresión "alto vacío" representa una presión de por lo menos 0,1 mm de Hg. La Tabla 1 indica también aquellos casos en donde se utiliza un disolvente y/o en donde se purifica el compuesto, así como el punto de fusión o punto de ebullición a una presión determinada, en mm de mercurio. Todos los compuestos son identificados como estannanos puesto que los mismos se pueden relacionar como productos de sustitución de "estannano", es decir,  $\text{SnH}_4$ .

Los compuestos identificados por los números 1-17, 21,23, 25,34, 36, 39-42, 44-47, 49-56, 58-60 y 63-92 son considerados nuevos y por lo tanto desconocidos por la técnica anterior. Los otros compuestos o ya son anticipados por la técnica anterior o se cree que constituyen compuestos muy análogos a los de la técnica anterior al ser variantes de los mismos. La técnica anterior indicada en las dos sentencias anteriores, consiste en:

J. Appl. Chem. 9, 106-113 (1959);  
C. A. 68, 1190 h (1968);  
Ayrey et al., supra;  
Patente británica de 966.813;  
Patente USA de Publitz 3.591.614;  
Patente USA de Publitz 3.641.037;  
Patente alemana 1.158.974;  
J. Appl. Chem. 9, 176 (1959);  
J. Appl. Chem. 7, 356 (1957);  
Diss. Abstr. 22, 73 (1961);

al igual que la técnica indica al principio de la presente memoria descriptiva.

TABLA I

Compuestos de organoestaño de fórmula  $(CH_3)_3Sn(CH_2)_n-CH-X$







No.	Compuesto	R'	n	X	Disolvente de reacción	Método de purificación	P.f. ó P.e., °C (mm Hg)
1	2,2'-sulfonilbisetiltrimetil-	H	1	$-SO_2CH_2CH_2Sn(CH_3)_3$	ninguno	recristalización	78,5-80,5
2	2,2'-sulfonilbisetiltrimetil-	H	1	$-SO_2CH_2CH_2Sn(CH_3)_3$	benceno	recristalización	78,3-79,3
3	trimetil-2-(metilsulfonil)etil-	H	1	$-SO_2CH_3$	ninguno	recristalización	51-53
4	2-(etilsulfonil)etiltrimetil-	H	1	$-SO_2C_2H_5$	tolueno	destilación	98-108 (0,1-0,2)
5	trimetil-2-(i-propilsulfonil)etil-	H	1	$-SO_2-i-C_3H_7$	ninguno	destilación	90-98 (0,01)
6	2-(s-butilsulfonil)etiltrimetil-	H	1	$-SO_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	ninguno	destilación	96-99 (0,06)
7	trimetil-2-(t-pentilsulfonil)etil-	H	1	$-SO_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$	ninguno	destilación	97-102 (0,07-0,09)
8	trimetil-2-(n-octilsulfonil)etil-	H	1	$-SO_2-n-C_8H_{17}$	ninguno	alto vacío	áceite
9	2-(n-dodecilsulfonil)etiltrimetil-	H	1	$-SO_2-n-C_{12}H_{25}$	tolueno	alto vacío	aceite
10	trimetil-2-(n-octadecilsulfonil)etil-	H	1	$-SO_2-n-C_{18}H_{37}$	tolueno	recristalización	55-55,5
11	2-(ciclohexilsulfonil)etiltrimetil-	H	1	$-SO_2-$ 	ninguno	destilación	140-50 (0,07-0,15)
12	2-(bencilsulfonil)etiltrimetil-	H	1	$-SO_2CH_2-$ 	acetónitrilo	alto vacío	aceite
13	trimetil-2-(fenilsulfonil)etil-	H	1	$-SO_2-$ 	ninguno	alto vacío	aceite

TABLA I  
Compuestos de organoestaño de fórmula  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\overset{\text{R}'}{\text{C}}\text{H-X}$

No.	Compuesto estannano	R'	n	X	Disolv de rea
1	2,2'-sulfonilbisetil- trimetil-	H	1	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	ningun
2	2,2'-sulfonilbisetil- trimetil-	H	1	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	bencen
3	trimetil-2-(metil- sulfonil)etil-	H	1	$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	ningun
4	2-(etilsulfonil)- etiltrimetil-	H	1	$-\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	toluen
5	trimetil-2-(i-propil- sulfonil)etil-	H	1	$-\text{SO}_2\text{-i-C}_3\text{H}_7$	ningun
6	2-(s-butilsulfonil)- etiltrimetil-	H	1	$-\text{SO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	ningun
7	trimetil-2-(t-pen- tilsulfonil)etil-	H	1	$-\text{SO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	ningun
8	trimetil-2-(n-oc- tilsulfonil)etil-	H	1	$-\text{SO}_2\text{-n-C}_8\text{H}_{17}$	ningun
9	2-(n-dodecilsulfo- nil)etiltrimetil-	H	1	$-\text{SO}_2\text{-n-C}_{12}\text{H}_{25}$	toluen
10	trimetil-2-(n-octa- decilsulfonil)etil-	H	1	$-\text{SO}_2\text{-n-C}_{18}\text{H}_{37}$	toluen
11	2-(ciclohexilsul- fonil)etiltrimetil-	H	1	$-\text{SO}_2$ 	ningun
12	2-(bencilsulfonil)- etiltrimetil-	H	1	$-\text{SO}_2\text{CH}_2$ 	acetor
13	trimetil-2-(fenil- sulfonil)etil-	H	1	$-\text{SO}_2$ 	ningun

Disolvente de reacción	Método de purificación	p.f. ó p.e., 2C (mm Hg)
ninguno	recristalización	78,5- 80,5
benceno	recristalización	78,3- 79,3
ninguno	recristalización	51-53
tolueno	destilación	98-108 (0,1-0,2)
ninguno	destilación	90-98 (0,01)
ninguno	destilación	96-99 (0,06)
ninguno	destilación	97-102 (0,07-0,09)
ninguno	alto vacío	aceite
tolueno	alto vacío	aceite
tolueno	recristalización	55-55,5
ninguno	destilación	140-50 (0,07-0,15)
acetonitrilo	alto vacío	aceite
ninguno	alto vacío	aceite

TABLA I (Continuación)



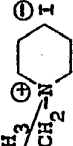

No.	Compuesto estannano	R'	n	x	Disolvente de reacción	Método de purificación	P.f. ó P.e., °C (mm Hg)
14	2-(p-t-butilfenilsulfonil)etiltrimetil-	H	1	-SO <sub>2</sub> -  -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	tolueno	recristalización	118-20
15	2-(p-clorofenilsulfonil)etiltrimetilmetioduro de	H	1	-SO <sub>2</sub> -  -Cl	ninguno	recristalización	57-60
16	2-(2-piperidinoetil-sulfonil)etiltrimetilo	H	1	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> -SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup>  I <sup>-</sup>	ninguno	lavado con éter	122-24
17	2,2'-(etilendisulfonil)-bisetiltrimetil-	H	1	-SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	acetato de etilo	recristalización	141,5 (descomp.)
18	2-etoxietiltrimetil-	H	1	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ninguno	destilación	80-82 (50)
19	2-n-butoxietiltrimetil-	H	1	-O-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	ninguno	destilación	86-91 (15)
20	2-i-butoxietiltrimetil-	H	1	-OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ninguno	destilación	95-98 (30)
21	trimetil-2-i-octoxietil-	H	1	-o-i-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	ninguno	destilación	58-62 (0,05)
22	2-decoxietiltrimetil-	H	1	-OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	ninguno	destilación	68-71 (0,03)
23	2-dodecoxietiltrimetil-	H	1	-OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	ninguno	destilación	113-17 (0,07)
24	3-(2,3-epoxipropoxi)propiltrimetil-	H	2	OCH <sub>2</sub> 	ninguno	destilación	100-2 (4,5)
25	2,2'-oxibisetiltrimetil-	H	1	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ninguno	destilación	55-58 (0,1)
26	3,3'-oxibispropiltrimetil-	H	2	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ninguno	destilación	74-5 (0,07)

TABLA I (Continuación)

No.	Compuesto estannano	R'	n	X	Disol: reacc:
14	2-(p-t-butilfenilsul- fonil)etiltrimetil-	H	1	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	tolue:
15	2-(p-clorofenilsul- fonil)etiltrimetil- metioduro de	H	1	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	ningu
16	2-(2-piperidinoetil- sulfonil)etiltrimetilo	H	1	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{I}^-$	ningu
17	2,2'-(etilendisulfo- nil)-bisetiltrimetil-	H	1	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	acetat etilo
18	2-etoxietiltrimetil-	H	1	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	ningu
19	2-n-butoxietiltrimetil-	H	1	$-\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9$	ningu
20	2-i-butoxietiltrimetil-	H	1	$-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	ningu
21	trimetil-2-i-octoxietil-	H	1	$-\text{o}-i-\text{C}_8\text{H}_{17}$	ningu
22	2-decoxietiltrimetil-	H	1	$-\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	ningu
23	2-dodecoxietiltrimetil-	H	1	$-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	ningu
24	3-(2,3-epoxipropoxi)- propiltrimetil-	H	2	$\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$	ningu
25	2,2'-oxibisetiltri- metil-	H	1	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	ningu
26	3,3'-oxibispropiltri- metil-	H	2	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	ningu

Disolvente de reacción	Método de purificación	p.f. ó p.e., °C (mm Hg)
tolueno	recristalización	118-20
ninguno	recristalización	57-60
ninguno	lavado con éter	122-24
acetato de etilo	recristalización	141,5 (descomp.)
ninguno	destilación	80-82 (50)
ninguno	destilación	86-91 (15)
ninguno	destilación	95-98 (30)
ninguno	destilación	58-62 (0,05)
ninguno	destilación	68-71 (0,03)
ninguno	destilación	113-17 (0,07)
ninguno	destilación	100-2 (4,5)
ninguno	destilación	55-58 (0,1)
ninguno	destilación	74-5 (0,07)

TABLA I (Continuación)


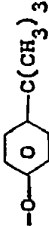
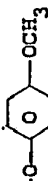
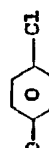


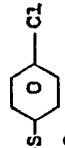


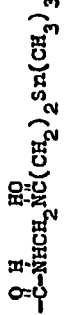
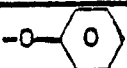
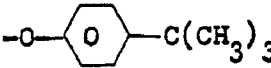
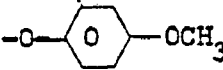


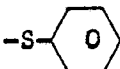
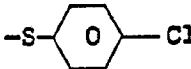
No.	Compuesto estannano	R'	n	X	Disolvente de reacción	Método de purificación	P.f. ó P.e., °C. (mm Hg)
27	trimetil-3-fenoxi-propil	H	2	-O- 	ninguno	destilación	66-70 (0,025)
28	3-(p-t-butilfenoxi)-propiltrimetil-	H	2	-O- 	ninguno	destilación	98-100 (0,08)
29	trimetil-3-(p-metoxifenoxi)propil-	H	2	-O- 	ninguno	destilación	98-100 (0,1)
30	3-(p-clorofenoxi)propiltrimetil-	H	2	-O- 	ninguno	destilación	84-88 (0,07)
31	2-(2,2,2-trifluoroetoxi)etiltrimetil-	H	1	-OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	ninguno	destilación	81-86 (50)
32	2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etiltrimetil-	H	1	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ninguno	destilación	43-43,5 (0,07-0,03)
33	2-(hexadecoxi)etiltrimetil-	H	1	-OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	ninguno	alto vacio	aceite
34	3-(tetrahydro-1,1-dioxo-3-tieniloxi)-propiltrimetil-	H	2	-O- 	ninguno	alto vacio	aceite
35	trimetil-3-feniltio-propil	H	2	-S- 	ninguno	destilación	82,5-7 (0,06)
36	3,3'-tiobispropiltrimetil-	H	2	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ninguno	destilación	94-98 (0,06)
37	2-(p-clorofeniltio)etiltrimetil-	H	1	-S- 	ninguno	destilación	90-92 (0,07)
38	2-carbamoiletiltrimetil-	H	1		tetrahidrofurano	recristalización	69-70,2
39	2-(N-t-butilcarbamoil)etiltrimetil-	H	1		tetrahidrofurano	recristalización	74-75,5
40	2-(N-hidroxitilcarbamoil)etiltrimetil-	H	1	-C-NHCH <sub>2</sub> OH	tetrahidrofurano	recristalización	79-84
41	N,N'-metilenbis(2-carbamoiletiltrimetil-)	H	1		acetoneitrilo	recristalización	128-8,5

TABLA I (Continuación)

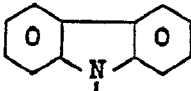
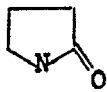
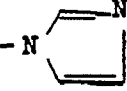
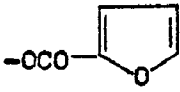
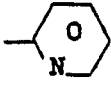
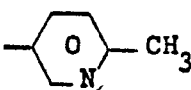
No.	Compuesto estannano	R'	n	X	Disolv reacci
27	trimetil-3-fenoxi-propil	H	2		ningun
28	3-(p-t-butilfenoxi)-propiltrimetil-	H	2		ningun
29	trimetil-3-(p-metoxi-fenoxi)propil-	H	2		ningun
30	3-(p-clorofenoxi)propiltrimetil-	H	2		ningun
31	2-(2,2,2-trifluoretoxi)etiltrimetil-	H	1	$-\text{OCH}_2\text{CF}_3$	ningun
32	2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etiltrimetil-	H	1	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	ningun
33	2-(hexadecoxi)etiltrimetil-	H	1	$-\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$	ningun
34	3-(tetrahidro-1,1-dioxo-3-tieniloxi)-propiltrimetil-	H	2		ningun
35	trimetil-3-feniltio-propil	H	2		ningun
36	3,3'-tiobispropiltrimetil-	H	2	$-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	ningun
37	2-(p-clorofeniltio)-etiltrimetil-	H	1		ningun
38	2-carbamoiletiltrimetil-	H	1	$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}_2$	tetra furanc
39	2-(N-t-butilcarbamoil)-etiltrimetil-	H	1	$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$	tetra furanc
40	2-(N-hidroximetilcarbamoil)etiltrimetil-	H	1	$-\text{C}-\text{NHCH}_2\text{OH}$	tetra furanc
41	N,N'-metilenbis(2-carbamoiletiltrimetil-)	H	1	$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{CH}_2\overset{\text{HO}}{\text{N}}\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	acetol

Disolvente de reacción	Método de purificación	p.f. ó p.e., °C. (mm Hg)
ninguno	destilación	66-70 (0,025)
ninguno	destilación	98-100 (0,08)
ninguno	destilación	98-100 (0,1)
ninguno	destilación	84-88 (0,07)
ninguno	destilación	81-86 (50)
ninguno	destilación	43-43,5 (0,07-0,03)
ninguno	alto vacío	aceite
ninguno	alto vacío	aceite
ninguno	destilación	82,5-7 (0,06)
ninguno	destilación	94-98 (0,06)
ninguno	destilación	90-92 (0,07)
tetrahidro- furano	recristaliza- ción	69-70,2
tetrahidro- furano	recristaliza- ción	74-75,5
tetrahidro- furano	recristaliza- ción	79-84
acetonitrilo	recristaliza- ción	128-8,5

TABLA I (Continuación)

No.	Compuesto estannano	R'	n	X	Disolvente de reacción	Método de purificación	P.f. ó p.e. °C (mm Hg)
42	2-(hidrazinocarbonil)etiltrimetil-	H	1		etanol	destilación	92-98 (0,07)
43.	2-(etoxicarbonil)etiltrimetil-	H	1	$-COOC_2H_5$	ninguno	destilación	85-6 (10)
44	2-(dodecoxicarbonil)etiltrimetil-	H	1	$-COO-n-C_{12}H_{25}$	ninguno	destilación	116-17 (0,003)
45	2,2'-(etilendióxido-carbonil)bisetiltrimetil	H	1	$-COO(CH_2)_2OOC(CH_2)_2Sn(CH_3)_3$	ninguno	destilación	122-30 (0,07-0,1)
46	trimetil-3-ureido-propil	H	2	$-NHCONH_2$	tetrahidrofurano	recristalización.	79,5-82
47	trimetil-3-tioureido-propil-	H	2	$-NHCSNH_2$	tetrahidrofurano	recristalización	124,5-125,5
48	2-(N-carbazolil)etil-trimetil-	H	1		tolueno	recristalización	93,5-95,5
49	trimetil-2-(2-oxoprolidínil)etil-	H	1		ninguno	destilación	6-980 (0,03)
50	2-(N-imidazolil)etil-trimetil	H	1		ninguno	destilación	85-6 (0,1)
51	2-(O,O-dietilfosfono)etiltrimetil-	H	1	$-PO(OC_2H_5)_2$	ninguno	destilación	49,5-51 (0,02)
52	3,3'-(carbonildioxi)bispropiltrimetil-	H	2	$-OCOO(CH_2)_3Sn(CH_3)_3$	ninguno	destilación	104-108 (0,05)
53	3-(2-furoiloxi)propil-trimetil-	H	1		ninguno	destilación	92-95 (0,1)
54	3-(N-metilcarbamoiloxi)propiltrimetil-	H	2	$-OCONHCH_3$	ninguno	destilación	78-81 (0,15)
55	2-(2-piridil)etil-trimetil-	H	1		ninguno	destilación	56 (0,1)
56	2-(2-metil-5-piridil)etil-trimetil-	H	1		ninguno	destilación	72-7 (0,05)

TABLA I (Continuación)

No.	Compuesto estannano	R'	n	X	Diso reac
42	2-(hidrazinocarbonil)etiltrimetil-	H	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NHNH}_2 \end{array}$	et
43.	2-(etoxicarbonil)etiltrimetil-	H	1	$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	nin
44	2-(dodecoxicarbonil)etiltrimetil-	H	1	$-\text{COO}-n-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	nin
45	2,2'-(etilendioxidicarbonil)bisetiltrimetil	H	1	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	nin
46	trimetil-3-ureido-propil-	H	2	$-\text{NHCONH}_2$	tet rar
47	trimetil-3-tioureido-propil-	H	2	$-\text{NHCSNH}_2$	tet rar
48	2-(N-carbazolil)etiltrimetil-	H	1		tol
49	trimetil-2-(2-oxopiperolidinil)etil-	H	1		nir
50	2-(N-imidazolil)etiltrimetil	H	1	$-\text{N}$ 	nir
51	2-(O,O-dietilfosfono)etiltrimetil-	H	1	$-\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	nir
52	3,3'-(carbonildioxi)bispropiltrimetil-	H	2	$-\text{OCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	nin
53	3-(2-furoiloxi)propiltrimetil-			$-\text{OCO}$ 	nin
54	3-(N-metilcarbamoiloxi)propiltrimetil-	H	2	$-\text{OCONHCH}_3$	nin
55	2-(2-piridil)etiltrimetil-	H	1		nin
56	2-(2-metil-5-piridil)etiltrimetil-	H	1		nin

Disolvente de reacción	Método de purificación	p.f. ó p.e. °C (mm Hg)
etanol	destilación	92-98 (0,07)
ninguno	destilación	85-6 (10)
ninguno	destilación	116-17 (0,003)
ninguno	destilación	122-30 (0,07-0,1)
tetrahidrofu rano	recristaliza ción.	79,5-82
tetrahidrofu rano	recristaliza ción	124,5-125,5
tolueno	recristaliza ción	93,5-95,5
ninguno	destilación	6-80 (0,03)
ninguno	destilación	85-6 (0,1)
ninguno	destilación	49,5-51 (0,02)
ninguno	destilación	104-108 (0,05)
ninguno	destilación	92-95 (0,1)
ninguno	destilación	78-81 (0,15)
ninguno	destilación	56 (0,1)
ninguno	destilación	72-7 (0,05)

TABLA I (Continuación)


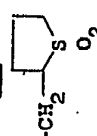
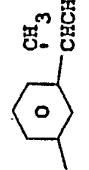

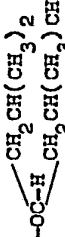


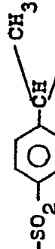
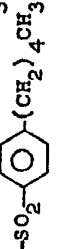
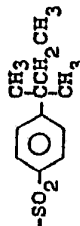
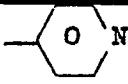
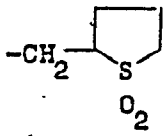
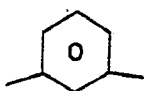
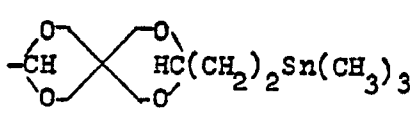
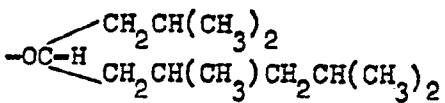
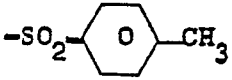
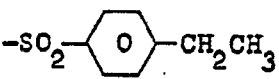
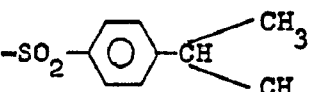
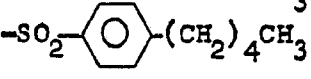
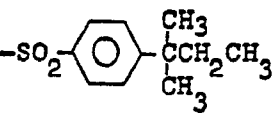
No.	Compuesto estannoso	R'	n	X	Disolvente de reacción	Método de purificación	P.f. ó P.e. °C (mm Hg)
57	2-(4-piridil)etiltrimetil-	H	1		ninguno	destilación	63-66 (0,15)
58	4-(tetrahidro-1,1-dioxo-2-tienil)-3-hidroxi- xibutiltrimetil-	OH	2		ninguno	recristalización	99-103,5
59	2-(trietoxisilil)etiltrimetil-	H	1	-Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	ninguno	destilación	56-7 (0,09)
60	2,2'-m-fenilenbispropiltrimetil-	CH <sub>3</sub>	1		ninguno	destilación	110-11 (0,1)
61	2-cianoetiltrimetil-	H	1	-CN	ninguno	destilación	87-9 (10)
62	3-(hidroxipropil)trimetil-	H	2	-OH	ninguno	destilación	37-8 (0,1)
63	2,2'-[2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undec-3,9- ileno]-bisetiltrimetil-	H	1		ninguno	destilación	144 (0,0025)
64	2-etoxi-2(0,0-dietilfosfono)etiltrimetil-	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	-PO(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	ninguno	destilación	79 (0,45-0,05)
65	2-(2,6,8-trimetil-4-nonoxi)etiltrimetil-	H	1		ninguno	destilación	67-71 (0,003)
66	2-(p-tolilsulfonil)etiltrimetil-	H	1		tetrahidrofurano	recristalización	55,5-58
67	2-(p-etilfenilsulfonil)etiltrimetil-	H	1		tetrahidrofurano	recristalización	52-56,5
68	2-(p-isopropilfenilsulfonil)etiltrimetil-	H	1		tetrahidrofurano	recristalización	53-57,5
69	2-(p-n-pentilfenilsulfonil)etiltrimetil-	H	1		tolueno	alto vacio	aceite
70	2-(p-(1,1-dimetilpropil)fenilsulfonil)etiltrimetil-	H	1		tolueno	recristalización	72-74

TABLA I (Continuación)

No.	Compuesto estannoso	R'	n	X	Diso: reac
57	2-(4-piridil)etiltrimetil-	H	1		ningu
58	4-(tetrahidro-1,1-dioxo-2-tienil)-3-hidroxi-butiltrimetil-	OH	2		ningu
59	2-(etietoxisilil)-etiltrimetil-	H	1	$-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	ningu
60	2,2'-m-fenilenbispropiltrimetil-	$\text{CH}_3$	1	 $\text{CHCH}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	ningu
61	2-cianoetiltrimetil-	H	1	$-\text{CN}$	ningu
62	3-(hidroxipropil)trimetil-	H	2	$-\text{OH}$	ningu
63	2,2'-[2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undec-3,9-ileno]-bisetiltrimetil-	H	1		ningu
64	2-etoxi-2(O,O-diethylfosfono)etiltrimetil-	$\text{OC}_2\text{H}_5$	1	$-\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ningu
65	2-(2,6,8-trimetil-4-nonoxi)etiltrimetil-	H	1		ningu
66	2-(p-tolilsulfonil)-etiltrimetil-	H	1		tetra furan
67	2-(p-etilfenilsulfonil)-etiltrimetil-	H	1		tetra furan
68	2-(p-isopropilfenilsulfonil)-etiltrimetil-	H	1		tetra furan
69	2-(p-n-pentilfenilsulfonil)-etiltrimetil-	H	1		tolue:
70	2-[p-(1,1-dimetilpropil)fenilsulfonil]etiltrimetil-	H	1		tolue:

Disolvente de reacción	Método de purificación	p.f. ó p.e. °C (mm Hg)
ninguno	destilación	63-66 (0,15)
ninguno	recristalización	99-103,5
ninguno	destilación	56-7 (0,09)
ninguno	destilación	110-11 (0,1)
ninguno	destilación	87-9 (10)
ninguno	destilación	37-8 (0,1)
ninguno	destilación	144 (0,0025)
ninguno	destilación	79 (0,45-0,05)
ninguno	destilación	67-71 (0,003)
tetrahidro- furano	recristalización	55,5-58
tetrahidro- furano	recristalización	52-56,5
tetrahidro- furano	recristalización	53-57,5
tolueno	alto vacío	aceite
tolueno	recristalización	72-74

TABLA I (continuación)

No.	Compuesto estamposo	R'	n	X	Disolvente de reacción	Método de purificación	P.f. ó P.e. 20 (mm Hg)
71	2-(p-octilfenil)sulfo- nil)etiltrimetil-	H	1		tetrahidro- furano	alto vacío	aceite
72	2-(p-dodecilfenil)sul- fonil)etiltrimetil-	H	1		tetrahidro- furano	alto vacío	aceite
73	2-(p-n-dodecilfenil- sulfonil)etiltrimetil-	H	1		tolueno	recristaliza- ción	33-34
74	2-(p-p-tridecilfenil- sulfonil)etiltrimetil-	H	1		tolueno	recristaliza- ción	43,3-44,8
75	2-(2,4-dimetilfenil- sulfonil)etiltrimetil-	H	1		tetrahidro- furano	alto vacío	aceite
76	2-(2,5-dimetilfenil- sulfonil)etiltrimetil-	H	1		tetrahidro- furano	alto vacío	aceite
77	2-(2,4-dietilfenil- sulfonil)etiltrimetil-	H	1		tetrahidro- furano	alto vacío	aceite
78	2-(2,5-diisopropilfe- nil)sulfonil)etiltrime- til-	H	1		tetrahidro- furano	alto vacío	aceite
79	2-(p-ciclopentilfenil- sulfonil)etiltrimetil-	H	1		tetrahidro- furano	recristaliza- ción	94-95
80	2-(p-ciclohexilfenil- sulfonil)etiltrimetil-	H	1		tetrahidro- furano	recristaliza- ción	116-118
81	2-(p-biciclo[2,2,1]- hept-2-ilfenil)sulfonil) -etiltrimetil	H	1		tetrahidro- furano	recristaliza- ción	106-110

TABLA I (Continuación)

No.	Compuesto estannoso	R'	n	X	Disolv reacci:
71	2-(p-octilfenilsulfo- nil)etiltrimetil-	H	1		tetra furanc
72	2-(p-dodecilfenilsulfo- nil)etiltrimetil-	H	1		tetra furanc
73	2-(p-n-dodecilfenil- sulfonil)etiltrimetil-	H	1		toluen
74	2-(p-n-tridecilfenil- sulfonil)etiltrimetil-	H	1		toluen
75	2-(2,4-dimetilfenil- sulfonil)etiltrimetil-	H	1		tetra furanc
76	2-(2,5-dimetilfenil- sulfonil)etiltrimetil-	H	1		tetra furanc
77	2-(2,4-dietilfenil- sulfonil)etiltrimetil-	H	1		tetra furanc
78	2-(2,5-diisopropilfe- nilsulfonil)etiltrime- til-	H	1		tetra furanc
79	2-(p-ciclopentilfenil- sulfonil)etiltrimetil-	H	1		tetra furano
80	2-(p-ciclohexilfenil- sulfonil)etiltrimetil-	H	1		tetra furano
81	2-(p-biciclo[2,2,1]- hept-2-ilfenilsulfonil) -etiltrimetil	H	1		tetra furano

Disolvente de reacción	Método de purificación	p.f. ó p.e. °C (mm Hg)
tetrahidro- furano	alto vacío	aceite
tetrahidro- furano	alto vacío	aceite
tolueno	recristaliza- ción	33-34
tolueno	recristaliza- ción	43,3-44,8
tetrahidro- furano	alto vacío	aceite
tetrahidro- furano	alto vacío	aceite
tetrahidro- furano	alto vacío	aceite
tetrahidro- furano	alto vacío	aceite
tetrahidro- furano	alto vacío	aceite
tetrahidro- furano	alto vacío	aceite
tetrahidro- furano	recristaliza- ción	94-95
tetrahidro- furano	recristaliza- ción	116-118
tetrahidro- furano	recrosta- liza- ción	106-110

TABLA I (Continuación)




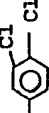

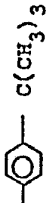

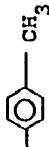
No.	Compuesto estannano	R'	n	X	Disolvente de reacción	Método de purificación	P.f. ó p.e. °C (mm Hg)
82	2-(p-metoxifenilsulfonil)etiltrimetil-	H	1	-SO <sub>2</sub> - 	tetrahidrofurano	recristalización	35,5-39
83	2-(p-bromofenilsulfonil)etiltrimetil-	H	1	-SO <sub>2</sub> - 	tetrahidrofurano	recristalización	84,5-86,5
84	2-(p-fluorfenilsulfonil)etiltrimetil-	H	1	-SO <sub>2</sub> - 	tetrahidrofurano	recristalización	65-66,5
85	2-(3,4-diclorofenilsulfonil)etiltrimetil-	H	1	-SO <sub>2</sub> - 	tolueno	recristalización	102,2-103,5
86	2-(2-naftilsulfonil)etiltrimetil-	H	1	-SO <sub>2</sub> - 	tetrahidrofurano	recristalización	88,5-90,7
87	4-[p-(1,1-dimetiletil)fenilsulfonil]butiltrimetil-	H	3	-SO <sub>2</sub> - 	ninguno	recristalización	80-81,8
88	6-(p-tolilsulfonil)-hexiltrimetil	H	5	-SO <sub>2</sub> - 	ninguno	Cromatografía en columna	aceite
89	11-(p-tolilsulfonil)-undeciltrimetil-	H	10	-SO <sub>2</sub> - 	ninguno	Cromatografía en columna	aceite

TABLA I (Continuación)

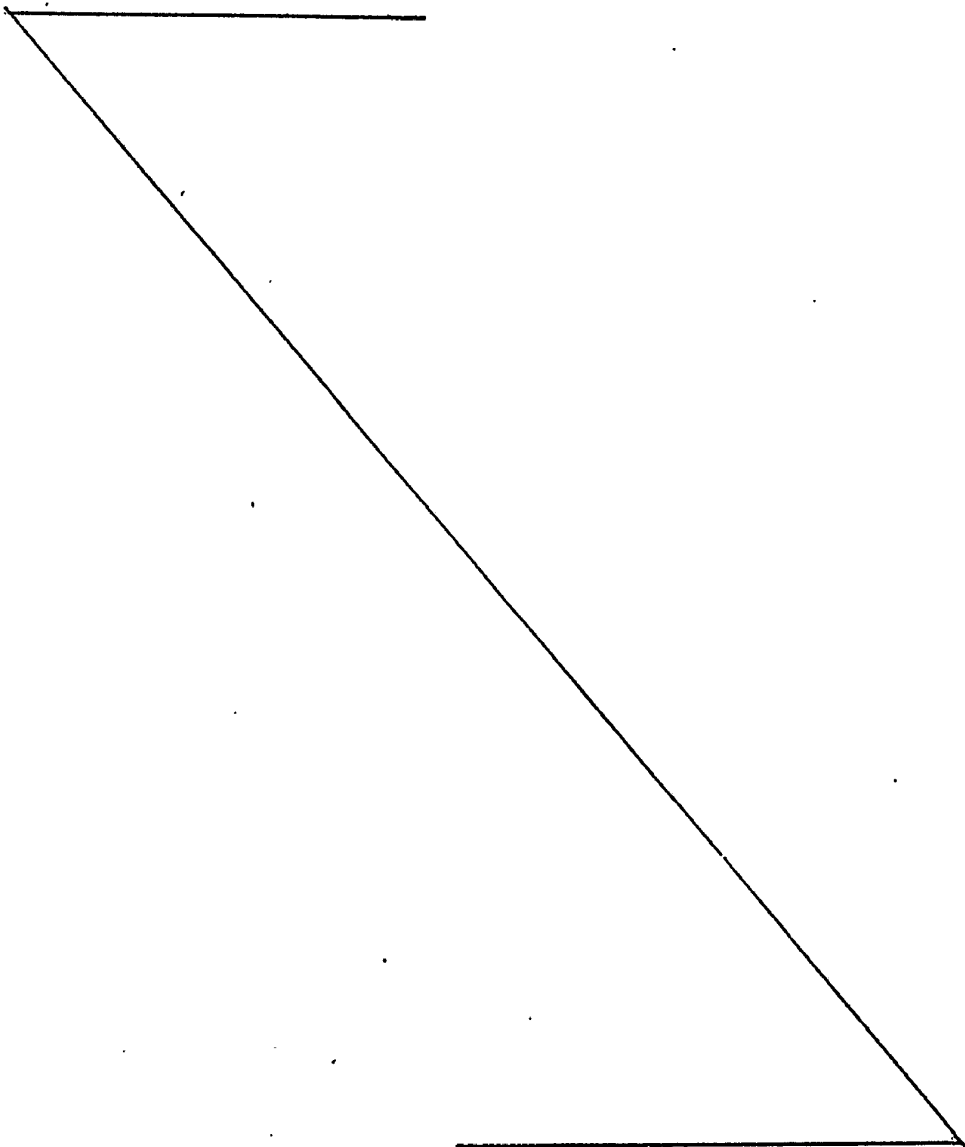
No.	Compuesto estannano	R'	n	X	Disolv reacc:
82	2-(p-metoxifenilsulfonil) etiltrimetil-	H	1	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	tetra
83	2-(p-bromofenilsulfonil) etiltrimetil-	H	1	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$	tetra
84	2-(p-fluorfenilsulfo- nil)etiltrimetil	H	1	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$	tetra
85	2-(3,4-diclorofenil- sulfonil)etiltrimetil-	H	1	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	toluer
86	2-(2-naftilsulfonil)- etiltrimetil-	H	1	$-\text{SO}_2-\text{C}_{10}\text{H}_7$	tetra
87	4- $\sqrt{p}$ -(1,1,-dimetiletel)- fenilsulfonil/butiltri- metil-	H	3	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	ningun
88	6-(p-tolilsulfonil)-hexil trimetil	H	5	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	ningun
89	11-(p-tolilsulfonil)- undeciltrimetil-	H	10	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	ningun

Disolvente de reacción	Método de purificación	p.f. ó p.e. °C (mm Hg)
tetrahidrofurano	recristalización	35,5-39
tetrahidrofurano	recristalización	84,5-86,5
tetrahidrofurano	recristalización	65-66,5
tolueno	recristalización	102,2-103,5
tetrahidrofurano	recristalización	88,5-90,7
ninguno	recristalización	80-81,8
ninguno	cromatografía en columna	aceite
ninguno	cromatografía en columna	aceite

Los compuestos 90-92 y compuestos similares en donde n es 2 o más y x es  $-\text{SO}_2\text{R}_1$ ,  $-\text{OR}_7$  ó  $-\text{SR}_{10}$ , se pueden preparar por un método alternativo a los indicados anteriormente, siendo los materiales de partida:

5 (a)  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\overset{\text{R}'}{\text{C}}-\text{CH}-\text{Z}$ , en donde Z es cloro, bromo o yodo; y

(b)  $\text{AlqSO}_2\text{R}_1$ ,  $\text{AlkOR}_7$  ó  $\text{AlqSR}_{10}$ , en donde Alq es sodio, potasio o litio.

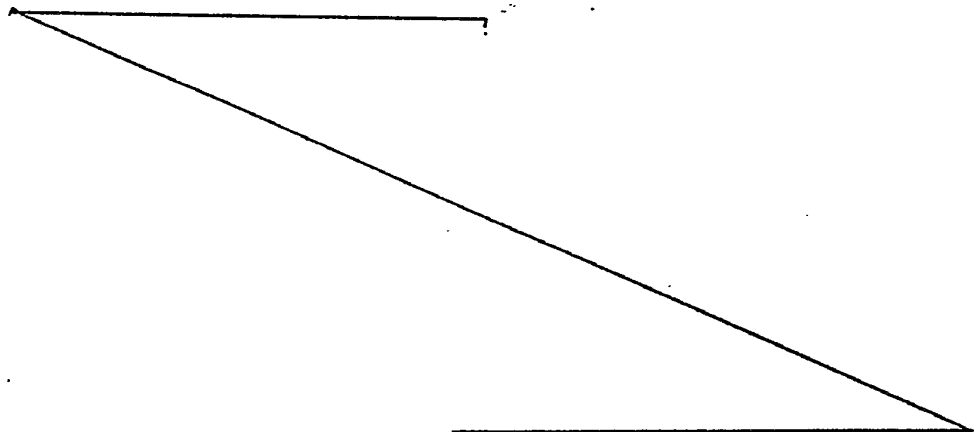


Materiales de partida (a) de un tipo adecuado incluyen:

- 4-bromobutiltrimetilestannano;
- 3-cloropropiltrimetilestannano;
- 5 5-bromopentiltrimetilestannano;
- 6-clorohexiltrimetilestannano;
- 7-bromoheptiltrimetilestannano;
- 8-yodooctiltrimetilestannano;
- 9-clorononiltrimetilestannano;
- 10 10-bromodeciltrimetilestannano;
- 11-bromoundeciltrimetilestannano.

Materiales de partida (b) de un tipo adecuado incluyen:

- bencenosulfinato sódico;
- 15 p-toluenosulfinato sódico;
- p-etilbencenosulfinato sódico;
- p-n-propilbencenosulfinato sódico;
- p-i-propilbencenosulfinato sódico;
- p-n-butilbencenosulfinato sódico;
- 20 p-s-butilbencenosulfinato sódico;
- p-t-butilbencenosulfinato sódico;
- p-i-butilbencenosulfinato sódico;



p-n-amilbencenosulfinato de sodio;  
p-t-amilbencenosulfinato de sodio;  
p-n-hexilbencenosulfinato de sodio;  
p-n-octilbencenosulfinato de sodio;  
5 p-n-nonilbencenosulfinato de sodio;  
p-n-decilbencenosulfinato de sodio;  
p-n-undecilbencenosulfinato de sodio;  
p-n-dodecilbencenosulfinato de sodio;  
p-n-tridecilbencenosulfinato de sodio;  
10 p-ciclohexilbencenosulfinato de sodio;  
2,4-dimetilbencenosulfinato de sodio;  
2,5-dimetilbencenosulfinato de sodio;  
2,4-dietilbencenosulfinato de sodio;  
2,5-diisopropilbencenosulfinato de potasio;  
2,4,6-trimetilbencenosulfinato de potasio;  
15 p-metoxibencenosulfinato de potasio;  
p-etoxibencenosulfinato de potasio;  
p-butoxibencenosulfinato de potasio;  
2,5-dimetoxibencenosulfinato de potasio;  
3,4-dimetoxibencenosulfinato de potasio;  
20 p-metiltiobencenosulfinato de potasio;  
p-butiltiobencenosulfinato de potasio;  
5-cloro-2-metoxibencenosulfinato de potasio;  
2-bromo-4-metoxibencenosulfinato de potasio;  
5-acetamido-2-metoxibencenosulfinato de potasio;  
25 5-nitro-2-metoxibencenosulfinato de potasio;  
2-metil-4-metoxibencenosulfinato de potasio;  
2-metil-5-clorobencenosulfinato de potasio;  
p-fluorbencenosulfinato de potasio;  
p-bromobencenosulfinato de potasio;  
30 p-clorobencenosulfinato de potasio;

- 2,5-diclorobencenosulfinato de potasio;  
2,4,5-triclorobencenosulfinato de potasio;  
trifluormetilbencenosulfinato de potasio;  
3-nitrobencenosulfinato de potasio;  
5 3,5-dicloro-2-hidroxibencenosulfinato de potasio;  
p-acetamidobencenosulfinato de potasio;  
p-carboxibencenosulfinato de potasio;  
p-butoxicarbonilbencenosulfinato de potasio;  
p-carbamoilbencenosulfinato de potasio;  
10 p-cianobencenosulfinato de potasio;  
p-acetilbencenosulfinato de potasio;  
2-naftalenosulfinato de potasio;  
p-fenilbencenosulfinato de potasio;  
metanosulfinato de potasio;  
etanosulfinato de potasio;  
15 1-propanosulfinato de potasio;  
2-propanosulfinato de potasio;  
2-butanosulfinato de potasio;  
2-pentanosulfinato de potasio;  
ciclohexanosulfinato de potasio;  
20 1-octanosulfinato de litio;  
1-dodecanosulfinato de litio;  
1-octadecanosulfinato de litio;  
sulfinato de 1,2-etilenbis-litio;  
sulfinato de 1,4-tetrametilenbis-litio.  
25 AlqOR<sub>7</sub>  
metóxido sódico;  
etóxido sódico;  
n-propóxido sódico;  
t-butóxido sódico;  
30 n-hexóxido sódico;

- 2-etilhexóxido de sodio;  
n-decóxido de sodio;  
n-dodecóxido de sodio;  
n-eicóxido de sodio;  
5 n-estearilóxido de sodio;  
fenóxido de sodio;  
naftóxido de litio;  
p-etilfenóxido de litio;  
p-i-propilfenóxido de litio  
10 p-n-tridecilfenóxido de litio;  
2,4-dimetilfenóxido de litio;  
2,5-dimetilfenóxido de litio;  
2,4,5-trimetilfenóxido de litio;  
p-metoxifenóxido de litio;  
15 p-n-butoxifenóxido de litio;  
3,4-dimetoxifenóxido de litio;  
p-n-octoxifenóxido de litio;  
p-clorofenóxido de potasio;  
p-fluorfenóxido de potasio;  
20 p-bromofenóxido de potasio;  
2,5-diclorofenóxido de potasio;  
2-metil-5-clorofenóxido de potasio;  
p-acetilfenóxido de potasio;  
3-nitrofenóxido de potasio;  
25 p-metiltiofenóxido de potasio;  
5-nitro-2-metoxifenóxido de potasio;  
p-acetilfenóxido de potasio;  
ciclohexóxido de potasio.
- AlqSR<sub>10</sub>  
30 metilmercaptida sódica;  
etilmercaptida sódica;

- n-propilmercaptida sódico;  
i-propilmercaptida sódica;  
n-butilmercaptida sódica;  
s-butilmercaptida sódica;  
5 t-butilmercaptida sódica;  
n-pentilmercaptida sódica;  
i-pentilmercaptida sódica;  
s-pentilmercaptida sódica;  
t-pentilmercaptida sódica;  
10 n-hexilmercaptida sódica;  
ciclohexilmercaptida sódica;  
4-metilciclohexilmercaptida sódica;  
n-octilmercaptida sódica;  
t-octilmercaptida sódica;  
15 bencilmercaptida sódica;  
p-clorobencilmercaptida sódica;  
fenilmercaptida sódica;  
p-tolilmercaptida sódica;  
p-etilfenilmercaptida sódica;  
20 p-n-propilfenilmercaptida sódica;  
p-i-propilfenilmercaptida sódica;  
p-n-butilfenilmercaptida sódica;  
p-i-butilfenilmercaptida sódica;  
p-s-butilfenilmercaptida sódica;  
25 p-t-butilfenilmercaptida sódica;  
p-n-pentilfenilmercaptida sódica;  
p-t-pentilfenilmercaptida sódica;  
p-n-hexilfenilmercaptida sódica;  
p-n-heptilfenilmercaptida sódica;  
30 p-n-octilfenilmercaptida sódica;

- p-nonilfenilmercaptida sódica;  
p-decilfenilmercaptida sódica;  
p-dodecilfenilmercaptida sódica;  
p-tridecilfenilmercaptida sódica;  
5 p-ciclohexilfenilmercaptida sódica;  
2,4-dimetilfenilmercaptida sódica;  
2,5-dimetilfenilmercaptida sódica;  
2,4-dietilfenilmercaptida sódica;  
2,5-diisopropilfenilmercaptida sódica;  
10 2,4,6-trimetilfenilmercaptida sódica;  
p-metoxifenilmercaptida sódica;  
p-etoxifenilmercaptida sódica;  
p-butoxifenilmercaptida sódica;  
p-octoxifenilmercaptida sódica;  
15 3,4-dimetoxifenilmercaptida sódica;  
p-metiltiofenilmercaptida sódica;  
5-cloro-2-metoxifenilmercaptida sódica;  
2-cloro-4-metoxifenilmercaptida sódica;  
3-bromo-4-metoxifenilmercaptida sódica;  
20 2-nitro-4-metoxifenilmercaptida sódica;  
2-metil-4-metoxifenilmercaptida sódica;  
p-fluorfenilmercaptida sódica;  
p-bromofenilmercaptida sódica;  
p-clorofenilmercaptida sódica;  
25 2,5-diclorofenilmercaptida sódica;  
3,4-diclorofenilmercaptida sódica;  
2,4,5-triclorofenilmercaptida sódica;  
trifluormetilfenilmercaptida sódica;  
3-nitrofenilmercaptida sódica;  
30 p-acetamidofenilmercaptida sódica.

A continuación se indican detalles preparativos específicos para los compuestos 90-92. Los tiempos de reacción oscilan entre 0,5 y 24 horas siendo las temperaturas de reacción adecuadas de 20 a 120°C. El catalizador puede ser cualquier catalizador de transferencia de fases, tal y como indica E. V. Dehmlow, Chem. Tech. (1975), al comienzo de la página 210, cuya cita se incorpora aquí con fines de referencia.

EJEMPLO 9 (Compuesto 90)

En un matr az de fondo redondo, de un solo cuello, de 125 ml, acoplado con una barra agitadora magnética, revestida con teflón, y un condensador de reflujo, se cargan 4,45 g de p-toluenosulfonato sódico, 20 ml de agua, 10 ml de tolueno, 7 g de 4-bromobutiltrimetilestannano al 75 % y 0,44 g de bromuro de tri-n-butilhexadecilfosfonio. La mezcla se refluje durante 2,5 horas con agitación rápida. Tras enfriar, la fase orgánica se separa, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se separa el disolvente en un evaporador rotativo. El residuo oleoso se destila dos veces a través de una cabeza de destilación de corto recorrido. La segunda destilación proporciona 3,3 g de 4-(p-tolilsulfonil)butiltrimetilestannano, p.e. 136-140°C. ( $1 \times 10^{-3}$  mm Hg). La presencia de ambas mitades sulfonilo y trimetilestaño se evidencia por fuertes bandas de absorpci n infrarroja en  $1315 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1142 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{SO}_2-$ ) y  $765 \text{ cm}^{-1}$   $\text{[(CH}_3\text{)}_3\text{Sn-]}$ . La espectroscopía RMN muestra lo siguiente:

Los protones aromáticos aparecen como dos multipletes centrados cada uno en 768 Hz y 726 Hz (teniendo cada uno dos protones); los protones alfa con respecto al grupo sulfonilo aparecen como un multiplete complejo centrado en 291 Hz (2 protones); los protones metileno beta y gamma aparecen como un multiplete complejo centrado en 157 Hz (4 protones);

el grupo p-tolilmetilo aparece como un singlete en 244 Hz (3 protones); el protón metileno adyacente al átomo de estaño aparece como un multiplete complejo centrado en 74 Hz (2 protones); los protones del grupo trimetilestaño aparecen como un singlete, flanqueado en cualquiera de los lados por bandas satélites, a -4 Hz a partir de la referencia interna tetrametilsilano (9 protones).

Análisis: Calculado para  $C_{14}H_{24}O_2SSn$  (%):  
C, 44,83; H, 6,45; S, 8,55; Sn, 31,64.

Encontrado: C, 44,98; H, 6,61; S, 8,46; Sn, 31,65.

#### EJEMPLO 10 (Compuesto 91)

En un matríz de fondo redondo, de un solo cuello, de 100 ml, acoplado con una barra agitadora magnética revestida con teflón y un condensador de reflujo, se cargan 7,68 g de una mezcla 1:1 de 4-butiltrimetilestannano y 4-clorobutiltrimetilestannano, 15 ml de tolueno, 5 g de p-t-butiltiofenol, 1,2 g de hidróxido sódico, 20 ml de agua y 0,44 g de bromuro de tri-n-butilhexadecilfosfonio. La mezcla se refluje durante media hora. Tras enfriar, las fases se separan y la capa de agua se extracta con tolueno. La fase orgánica se combina con el extracto y se lava una vez con agua y se seca sobre sulfato de magnesio anhidro. El disolvente se separa en un evaporador rotativo. El producto se destila a través de una cabeza de destilación de corto recorrido proporcionando 7,36 g de líquido, 4-(p-t-butilfeniltio)butiltrimetilestannano, p.e. 116-121°C. ( $1 \times 10^{-3}$  mm). La presencia de la mitad trimetilestaño se evidencia por una fuerte banda de absorción infrarroja en  $760 \text{ cm}^{-1}$ . La espectroscopia RMN muestra lo siguiente:

Los protones aromáticos aparecen como un singlete en 717 Hz (4 protones); los protones alfa con respecto al grupo

5           tio aparecen como un multiplete centrado en 282 Hz (2 protones);  
los protones metileno beta y gamma aparecen como un multiplete  
centrado en 160 Hz (4 protones); los protones metilo del grupo  
t-butilo aparecen como un singlete en 130 Hz (9 protones);  
10           los protones metileno adyacentes al átomo de estaño aparecen  
como un multiplete complejo centrado en 91 Hz (2 protones);  
los protones del grupo trimetilestaño aparecen como un singlete  
flanqueado en cualquier lado por bandas satélites en  
3 Hz (9 protones) a partir de la referencia interna tetrametil-  
silano.

Análisis: Calculado para  $C_{17}H_{30}SSn$  (%):

C, 53,01; H, 7,85; S, 8,32; Sn, 30,81.

Encontrado: C, 53,28; H, 8,24; S, 8,28; Sn, 29,98.

EJEMPLO 11 (Compuesto 92)

15           En la forma descrita para el compuesto 91,  
se calienta a 40°C, durante media hora, una mezcla de 10,57 g+  
de 4-bromobutiltrimetilestannano al 75 %, 10 ml de tolueno,  
2,98 g de tiofenol, 1,08 g de hidróxido sódico, 20 ml de agua  
y 0,44 g de bromuro de tri-n-butilhexadecilfosfonio. El pro-  
20           ducto en bruto se destila a través de una cabeza de destila-  
ción de corto recorrido proporcionando 6,14 g de un líquido,  
4-(feniltio)butiltrimetilestannano, p.e. 95-97°C (0,02 mm).  
La presencia de la mitad trimetilestaño es evidenciada por  
una fuerte banda de absorción infrarroja en  $760\text{ cm}^{-1}$ . La es-  
25           pectroscopía RMN muestra lo siguiente:

30           Los protones aromáticos aparecen como un multi-  
plete complejo centrado en 713 Hz (5 protones; los protones  
alfa con respecto al grupo tio aparecen como un triplete cen-  
trado en 284 Hz (2 protones); los protones beta y gamma  
aparecen como un multiplete complejo centrado en 160 Hz (4

5 protones); los protones metileno adyacentes al átomo de estaño aparecen como un multiplete complejo centrado en 89 Hz (2 protones); los protones del grupo trimetilestaño aparecen como un singlete flanqueado en cualquiera de los lados por bandas satélites en 4 Hz (9 protones) a partir de la referencia interna tetrametilsilano.

Análisis: Calculado para  $C_{13}H_{22}Sn$  (%):

C, 47,44; H, 6,74; S, 9,74; Sn, 36,07.

Encontrado: C, 47,46; H, 6,77; S, 9,29; Sn, 35,43.

10

#### EJEMPLO 12

Los compuestos de organoestaño de esta invención fueron ensayados como insecticidas y herbicidas según los siguientes procedimientos:

##### A. Ensayo con larvas de mosquito

15

Se preparan formulaciones disolviendo 30 mg del compuesto de organoestaño de la invención en 10 ml de acetona. Esta solución se diluye entonces a 1 ppm con agua. Se colocan 2 partes alicuotas de 25 ml en tubos de ensayo a los cuales se añaden de 10 a 25 larvas de la 4ª etapa del mosquito de la fiebre amarilla, Aedes aegypti (Linnaeus).  
20 Los tubos se mantienen en la oscuridad durante 72 horas. Al término de este periodo, se determina el porcentaje de control.

##### B. Ensayo de contacto con ácidos

25

Se preparan formulaciones de ensayo para la pulverización a una concentración de 1.000 partes por millón, disolviendo los compuestos en una pequeña cantidad de acetona y añadiendo un agente humectante adecuado. Normalmente, se disuelven (o suspenden) 0,6 g del compuesto de organoestaño  
30 en 10 ml de acetona, se añaden 2 gotas del agente humectante

5 Triton-X100 (octilfenoxi polietoxietanol con 9-10 moles % de óxido de polietileno) y se suspende esta mezcla en 300 ml de agua para preparar una suspensión de 6.000 ppm. A continuación se diluye otra parte alicuota con agua destilada a una concentración de 1.000 ppm de compuesto de organoestaño.

10 Se infestan germinaciones de cebada de 8 a 10 días de edad creciendo 10 plantas de cada una en una jarra de 375 g, con ácidos de hoja de maíz Rhopalosiphum maidis (Fitch), dos días antes del tratamiento. Se tratan dos macetas con cada formulación por pulverización con un atomizador mientras que las plantas se hacen girar sobre una mesa giratoria. Después del tratamiento, las plantas se mantienen durante 5 días en el invernadero. Al término de este periodo, se estima el porcentaje de control de los ácidos, basado en la reducción de la densidad de población, en comparación con las plantas sin tratar utilizadas como controles.

15 C. Ensayo de la dieta del gusano del brote del tabaco.

20 Se preparan formulaciones de ensayo a 1.000 ppm como en B, el ensayo de contacto con ácidos, anterior. Se colocan mediante una pipeta 0,2 ml de las formulaciones diluidas sobre las superficies de 5 g de una mezcla de dieta sintética mantenida en células parcialmente llenas de una bandeja de jalea plástica. Se tratan 5 células con cada dilución química.

25 La mezcla de dieta consiste en una dieta Vanderzant modificada consistente en germen de trigo, harina de soja, agar, azúcar, sales, vitaminas, agentes preservativos y agua. Las bandejas de jalea tienen 50 cavidades por hoja, siendo cada cavidad de aproximadamente 2,5 x 4 x 1,5 cm.

30 Después del tratamiento, se coloca en cada cé-

lula una larva de la 3ª o casi 4ª etapa del gusano del brote del tabaco Heliothis virescens (Fabricius). Las bandejas se cubren entonces con una película plástica más una lámina de plástico rígido y se mantienen en un incubador a 27°C.

5 Al término de una semana, las bandejas son examinadas y se determina el porcentaje de control, ajustándose para cualquier mortalidad natural en los controles por la fórmula de Abbott. Las bandejas se mantienen durante 1 semana más y se anota cualquier anomalía en el desarrollo de los supervivientes.

#### D. Ensayo del gorgojo de algodón

15 Se preparan formulaciones a 1.000 ppm como en B, ensayo de contacto con ácidos, anterior. Se utilizan germinaciones de algodón de 12 a 14 días de edad, que crecen en tiestos de 375 g. Se tratan los tiestos con cada formulación mediante pulverización con un atomizador mientras se hacen girar los tiestos sobre una mesa giratoria. En cada tiesto se colocan 5 gorgojos adultos del algodón Anthonomus grandis Boheman, después del tratamiento, y se cubren los tiestos con una copa de estiroespuma de 498 g con pequeñas perforaciones practicadas en el fondo. Se cuentan los gorgojos supervivientes después de 5 días en el invernadero, para determinar el porcentaje de control, corrigiéndose el resultado con respecto a cualquier mortalidad natural en las plantas de control, mediante la fórmula de Abbott. El porcentaje de reducción en la alimentación se estima por comparación visual de los daños de alimentación a las plantas tratadas con las plantas de control (sin tratar).

#### E. Ensayo de contacto con ácaros

30 Se preparan las formulaciones a 1.000 ppm

como en B, ensayo de contacto con ácidos, anterior.

En este ensayo se utiliza algodón en la 2ª etapa de hoja primaria, y crece en tiestos de 375 g bajo condiciones de invernadero a 21-24°C. Se utiliza una planta  
5 (2 hojas primarias) en uno de los tiestos para cada réplica, empleándose dos réplicas para cada compuesto de organoestaño empleado. Para confinar los ácaros en las superficies de las hojas superiores, se emplea un círculo de 25,4 mm de diámetro de licor de árbol, que consiste en una preparación viscosa  
10 no tóxica. 24 horas antes del tratamiento, se transfieren, a cada planta de ensayo, aproximadamente 25 ácaros adultos de araña de dos manchas Tetranychus urticae Koch.

Las plantas infestadas se pulverizan con las dispersiones utilizando un pequeño atomizador de pulveriza-  
15 ción para embeber totalmente el follaje. Las plantas se devuelven al invernadero en donde se mantienen durante 6 días. Después de este periodo, las plantas son examinadas con respecto a los ácaros adultos vivos que permanecen en las hojas. Sobre una base de estimación y en comparación con el número  
20 de ácaros vivos sobre las plantas de control, se determina el porcentaje de control.

#### F. Ensayo residual de 1 día sobre ácaros

Se preparan compuestos de ensayo como en B, el ensayo de contacto con ácidos, anterior, pero se diluyen  
25 adicionalmente a 500 ppm con agua.

En este ensayo se utiliza algodón, en la segunda etapa de hoja primaria, que crece en tiestos de 375 g, bajo condiciones de invernadero, a 21-24°C.

Por cada réplica se utiliza una planta (dos ho-  
30 has primarias) en uno de los tiestos. Se emplean dos réplicas

para cada concentración de compuesto de organoestaño ensayado.

5 Las plantas se pulverizan con las dispersiones utilizando un pequeño atomizador para embeber totalmente el follaje. Al día siguiente del tratamiento, se coloca un círculo de licor de argon sobre la superficie superior de las hojas tratadas y se transfieren a este confin ácaros adultos Tetranychus urticae Koch.

10 Transcurridos 6 días desde la infestación con ácaros, las plantas son examinadas con respecto a los ácaros vivos adultos que permanecen en las hojas. Sobre una base de estimación, en comparación con el número de ácaros vivos sobre las plantas de control, se determina el porcentaje de control.

G. Fórmula de Abbott:

15 
$$\% \text{ mortalidad ajustado} = \frac{\% \text{ vivos en control} - \% \text{ vivos en tratados}}{\% \text{ vivos en control}} \times 100$$

Los resultados de los ensayos anteriormente descritos se indican en la siguiente Tabla II, en donde los números de los compuestos corresponden con los números indicados en la Tabla I anterior.

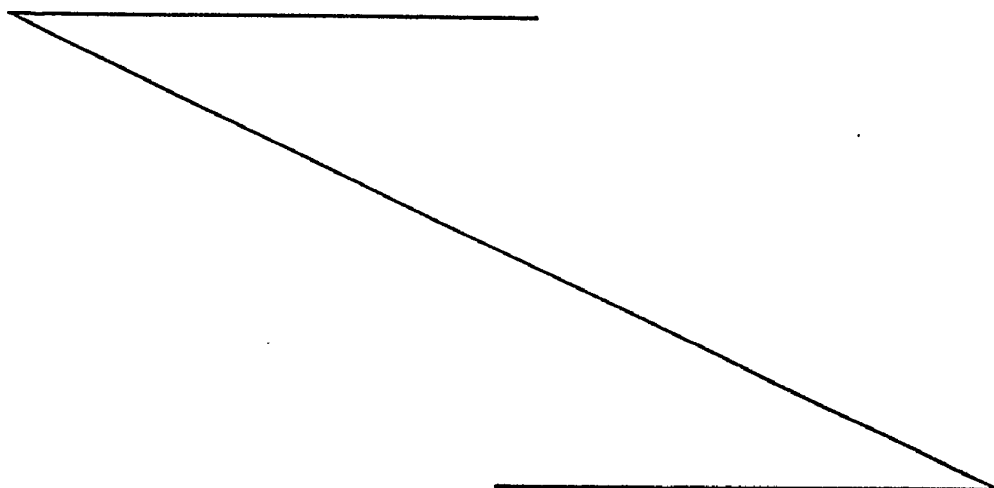


TABLA II

Compuestos de organoestaño como insecticidas

Compuesto No.	% control larvas de mosquito 1 PPM	% control afidos 1000 PPM	% control granos del tabaco 1000 PPM	% control del brote de gorgojos sobre algodón 1000 PPM	% control de gorgojos sobre algodón 1000 PPM	Ensayo de contacto con ácaros 1000 PPM	Ensayo residual de un día sobre ácaros 500 PPM
1 (y 2)	100	100	100	100	100	100	100
3	60	100	100	87	80	-	100
4	98	100	100	56	-	-	100
5	0	100	100	100	-	-	100
6	80	100	100	85	-	-	100
7	75	100	100	71	-	-	100
8	100	100	100	100	-	-	100
9	100	100	¶	100	100	-	100
10	80	0	100	67	100	-	90
11	100	100	100	100	90	-	25
12	95	100	100	67	100	100	-
13	100	100	100	100	90	-	100
14	100	100	100	100	94	100	¶¶
15	100	100	100	100	95	-	100
16	15	100	100	56	100	-	100
17	100	95	100	56	70	-	95
18	100	20	100	28	80	-	80
19	100	30	100	56	50	-	25
20	100	0	100	28	90	-	90
21	100	95	100	67	40	-	50
22	100	100	100	100	90	-	40
23	100	100	100	85	100	-	95
24	100	0	100	43	95	-	100
25	100	0	100	100	70	-	30
					95	-	0

¶ 100% control a 100 ppm; no ensayado a 1000 ppm.

¶¶ 100% control a 100 ppm; no ensayado a 500 ppm.

TABLA II

Compuestos de organoestaño como insecticidas

Compuesto No.	% control larvas de mosquito 1 PPM	% control afidos 1000 PPM	% control de granos del brote del tabaco 1000 PPM	% control de gorgojos sobre algodón 1000 PPM	% de ción de g sobre
1 (y 2)	100	100	100	100	
3	60	100	100	87	
4	98	100	100	56	
5	0	100	100	100	
6	80	100	100	85	
7	75	100	100	71	
8	100	100	100	100	1
9	100	100	*	100	1
10	80	0	100	67	
11	100	100	100	100	1
12	95	100	100	67	
13	100	100	100	100	
14	100	100	100	100	
15	100	100	100	100	1
16	15	100	100	56	
17	100	95	100	56	
18	100	20	100	28	
19	100	30	100	56	
20	100	0	100	28	
21	100	95	100	67	
22	100	100	100	100	1
23	100	100	100	85	
24	100	0	100	43	
25	100	0	100	100	

\* 100% control a 100 ppm; no ensayado a 1000 ppm.

\*\* 100% control a 100 ppm; no ensayado a 500 ppm.

% de alimentación reducida de gorgojos sobre algodón	Ensayo de contacto con ácaros 1000 PPM	Ensayo residual de un día sobre ácaros 500 PPM
100	100	100
80	-	100
-	-	100
-	-	100
-	-	100
-	-	100
100	-	100
100	-	90
90	-	25
100	100	-
90	-	100
94	100	<del>100</del>
95	-	100
100	-	100
70	-	95
80	-	80
50	-	25
90	-	90
40	-	50
90	-	40
100	-	95
95	-	100
70	-	30
95	-	0

TABLA II (Continuación)

Compuesto No.	% control larvas de mosquito		% control granos del brote del tabaco		% control de gorgojos sobre algodón		% de alimentación reducida de gorgojos sobre algodón	Ensayo de contacto con ácaros 1000 PPM	Ensayo residual de un día sobre ácaros 500 PPM
	1 PPM	1000 PPM	1000 PPM	1000 PPM	1000 PPM	1000 PPM			
26	100	30	100	100	100	95	-	25	
27	100	100	100	100	57	70	-	0	
28	100	100	100	100	100	100	-	100	
29	100	100	100	100	90	100	-	100	
30	100	90	100	100	100	100	-	100	
31	100	60	100	100	30	50	-	25	
32	60	100	100	100	57	90	-	90	
33	100	100	100	100	100	100	-	100	
34	100	100	100	100	44	70	100	##	
35	100	100	100	100	75	80	-	100	
36	100	100	100	100	100	95	-	100	
37	100	100	100	100	100	100	-	100	
38	100	100	100	100	44	80	-	100	
39	100	100	100	100	75	80	-	50	
40	0	100	100	100	50	70	-	100	
41	100	100	100	100	100	100	-	100	
42	0	100	100	100	63	70	-	100	
43	100	0	100	100	71	90	-	0	
44	70	100	100	100	75	80	-	100	
45	100	100	100	100	100	100	-	100	
46	0	100	100	100	22	70	100	-	
47	15	100	100	100	85	95	-	100	
48	100	100	100	100	29	95	-	100	
49	100	100	100	100	71	90	-	100	

## 100% control a 100 ppm; no ensayado a 500 ppm.

### 100% control a 0,001 ppm.

TABLA II (Continuación)

Compuesto No.	% control larvas de mosquito	% control afidos	% control de granos del brote del tabaco	% control de gorgojos sobre algo- dón	% de ción de g sobr
	1 PPM	1000 PPM	1000 PPM	1000 PPM	
26	100	30	100	100	9
27	100	100	100	57	7
28	100	100	100	100	10
29	100	100	100	90	10
30	100	90	100	100	10
31	100	60	100	30	5
32	60	100	100	57	9
33	100	100	100	100	10
34	100	100	100	44	7
35	100 <sup>MEM</sup>	100	100	75	8
36	100	100	100	100	9
37	100	100	100	100	10
38	100	100	100	44	8
39	100	100	100	75	8
40	0	100	100	50	7
41	100	100	100	100	10
42	0	100	100	63	7
43	100	0	100	71	9
44	70	100	100	75	8
45	100	100	100	100	10
46	0	100	100	22	7
47	15	100	100	85	95
48	100	100	100	29	95
49	100	100	100	71	9

<sup>MEM</sup> 100% control a 100 ppm; no ensayado a 500 ppm.

<sup>MEMEM</sup> 100% control a 0,001 ppm.

% de alimentación reducida de gorgojos sobre algodón	Ensayo de contacto con ácaros 1000 PPM	Ensayo residual de un día sobre ácaros 500 PPM
95	-	25
70	-	0
100	-	100
100	-	100
100	-	100
50	-	25
90	-	90
100	-	100
70	100	<del>25</del>
80	-	100
95	-	100
100	-	100
80	-	100
80	-	50
70	-	100
100	-	100
70	-	100
90	-	0
80	-	100
100	-	100
70	100	-
95	-	100
95	-	100
90	-	100

TABLA II (Continuación)

Compuesto No.	% control larvas de mosquito		% control de granos del brote del tabaco		% control de gorgojos sobre algodón		% de alimentación reducida de gorgojos sobre algodón	Ensayo de contacto con ácaros 1000 PPM	Ensayo residual de un día sobre ácaros 500 PPM
	1 PPM	1000 PPM	1000 PPM	1000 PPM	1000 PPM	1000 PPM			
50	0	100	100	100	100	95	-	100	
51	100	100	100	85	100	95	-	95	
52	100	100	100	100	100	100	+	100	
53	100	95	100	100	100	90	-	100	
54	100	100	100	57	100	70	-	100	
55	100	100	100	44	100	70	-	50	
56	100	100	100	100	100	95	-	100	
57	100	100	100	89	100	95	-	80	
58	0	97	100	56	100	80	100	##	
59	100	30	100	71	100	80	-	0	
60	100	20	100	89	100	95	-	0	
61	100	100	100	22	100	50	-	90	
62	100	95	100	85	100	90	-	45	
63	100	100	100	90	100	90	-	100	
64	0	100	100	56	100	80	-	100	
65	100	75	100	80	100	100	-	50	
66	100	100	100	100	100	-	-	100	
67	100	100	100	88	100	100	-	100	
68	100	100	100	88	100	100	-	100	
69	100	100	100	78	100	95	-	100	
70	100	100	100	100	100	100	-	100	
71	100	100	100	90	100	50	-	100	
72	100	90	100	100	100	50	-	100	
73	100	90	100	100	100	95	-	100	
74	100	0	100	100	100	100	-	100	
75	100	95	100	80	100	100	-	100	

## 100% control a 100 ppm; no ensayado a 500 ppm.

TABLA II (Continuación)

Compuesto No.	% control larvas de mosquito	% control afidos	% control de granos del brote del tabaco	% control de gorgojos sobre algo- dón	% de al- ción re- de gorg sobre a
	1 PPM	1000 PPM	1000 PPM	1000 PPM	
50	0	100	100	100	95
51	100	100	100	85	95
52	100	100	100	100	100
53	100	95	100	100	90
54	100	100	100	57	70
55	100	100	100	44	70
56	100	100	100	100	95
57	100	100	100	89	95
58	0	97	100	56	80
59	100	30	100	71	80
60	100	20	100	89	95
61	100	100	100	22	50
62	100	95	100	85	90
63	100	100	100	90	90
64	0	100	100	56	80
65	100	75	100	80	100
66	100	100	100	100	-
67	100	100	100	88	100
68	100	100	100	88	100
69	100	100	100	78	95
70	100	100	100	100	100
71	100	100	100	90	50
72	100	90	100	100	50
73	100	90	100	100	95
74	100	0	100	100	100
75	100	95	100	80	100

100% control a 100 ppm; no ensayado a 500 ppm.

% de alimentación reducida de gorgojos sobre algodón	Ensayo de contacto con ácaros 1000 PPM	Ensayo residual de un día sobre ácaros 500 PPM
95	-	100
95	-	95
100	-	100
90	-	100
70	-	100
70	-	50
95	-	100
95	-	80
80	100	<del>100</del>
80	-	0
95	-	0
50	-	90
90	-	45
90	-	100
80	-	100
100	-	50
-	-	100
100	-	100
100	-	100
95	-	100
100	-	100
50	-	100
50	-	100
95	-	100
100	-	100
100	-	100

TABLA II (Continuación)

Compues to No.	% control larvas de mosquito	% control de afidos	% control de granos del brote del tabaco	% control de gorgo- jos sobre algodón	% de alimen tación redu cida de gor gojos sobre algodón	Ensayo re- sidual de un día so- bre ácaros
	1 PPM	1000 PPM	1000 PPM	1000 PPM		500 PPM
76	100	100	100	100	90	100
77	100	100	100	100	100	100
78	100	100	100	100	100	100
79	100	20	100	100	100	100
80	100	93	100	90	95	100
81	100	60	100	100	100	100
82	75	100	100	75	100	100
83	15	100	100	75	100	100
84	86	97	100	100	100	100
85	100	95	100	100	100	100
86	100	100	100	90	100	100
87	100	95	100	87	95	100
88	100	100	100	100	100	100
89	100	80	60	100	100	100
90	100	100	100	90	100	100
91	100	100	100	90	100	100
92	100	95	100	90	100	90

TABLA II (Continuación)

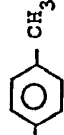
Datos comparativos	% control larvas de mosquito	% control afidos	% control de granos del brote del tabaco	% control de gorgojos sobre algodón	% de alimen- tación redu- cida de gor- jojós sobre algodón	Ensayo residual de un día sobre ácáros
	1 PPM	1000 PPM		1000 PPM		500 PPM
Stamm et al. 3.206.489 $(nC_4H_9)_3SnCH_2CH_2-S-CCH_3$ 2-tioacetoxietiltri-n- butilestaño	55	95	20	40	90	80
Koopmans et al. 3.031.483 $(CH_3)_3SnOS$ -  p-toluenosulfinato de trimetilestaño	0	98	100	100	100	100

TABLA II (Continuación)

Datos comparativos	% control larvas de mosquito 1 PPM	% control afidos 1000 PPM	% control de granos del brote del tabaco	% control gorgojos sobre 100
Stamm et al. 3.206.489 $(nC_4H_9)_3SnCH_2CH_2-S-C(=O)CH_3$ 2-tioacetoxietiltri-n-butilestaño	55	95	20	40
Koopmans et al. 3.031.483 $(CH_3)_3SnOS(=O)-C_6H_4-CH_3$ p-toluenosulfinato de trimetilestaño	0	98	100	100

% control de gorgojos sobre algodón	% de alimentación reducida de gorgojos sobre algodón	Ensayo residual de un día sobre ácaros
1000 PPM		500 PPM
40	90	80
100	100	100

El compuesto de Stamm et al, cuyos datos se presentan al final de la Tabla II, se prepara de acuerdo con el ejemplo 1 de la Patente de Stamm et al. El compuesto de Koopmans, cuyos datos se indican de forma análoga, se prepara como sigue:

En un matr az Erlenmeyer de 250 ml, se coloca una solución de 5,95 g (0,033 moles) de  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Na}$  en 50 ml de agua. A continuación se añaden gota a gota 6,6 g (0,033 moles) de  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  en 100 ml de acetona. Se forma un precipitado blanco. La mezcla de reacción se calienta a 60 C durante 20 minutos. Después de agitar durante la noche, la acetona se separa por evaporación y se separa un residuo blanco viscoso. La capa de agua se decanta. El residuo viscoso se trata con 50 ml de éter de petróleo. Se aisla un producto solidificado (8,1 g) que tiene un p.f. de 98-102 C. Peter M. Slegen, Univ. of North Carolina, Ph.D. thesis (1967), indica un p.f. de 97-101 C para el p-toluenosulfinato de trimetilestaño. El espectro infrarrojo exhibe fuerte absorción en  $955\text{ cm}^{-1}$  y  $990\text{ cm}^{-1}$ .

Como puede apreciarse a partir de los resultados de la Tabla II anterior, los compuestos de organoestaño de la invención exhiben una actividad insecticida que oscila desde buena a superior para una amplia variedad de insectos, especialmente en comparación con los dos compuestos de la técnica anterior.

En todos los siguientes ejemplos, los compuestos numerados corresponden a los indicados en la Tabla I anterior.

EJEMPLO 13

Ensayo residual de 1 día sobre ácaros de los compuestos de organoestaño a diferentes concentraciones de formulación

5 En este ejemplo, se preparan formulaciones de ensayo que contienen diferentes concentraciones de diversos compuestos de organoestaño representativos de la invención. El método empleado es el siguiente:

10 En este ensayo se utiliza algodón en la segunda etapa de hoja primaria, que crece en tiestos de 375 g, bajo condiciones de invernadero, a 21-24°C. Por cada réplica se utiliza una planta (2 hojas primarias) en uno de los tiestos, empleándose dos réplicas para cada concentración de compuesto de estaño ensayado. Se preparan formulaciones de ensayo disolviendo 50 mg del compuesto de ensayo en 1 ml  
15 de acetona, añadiendo una gota de Emulfor 719, un agente dispersante de superficie activa comercial (aceite vegetal polioxietilado) y se suspende en 50 ml de agua para lograr una concentración de 1.000 partes por millón. Se diluyen adicionalmente partes alicuotas de esta solución con agua  
20 destilada a concentraciones de 100, 20 y 5 ppm. Las plantas se pulverizan con las formulaciones empleando un pequeño atomizador para embeber totalmente el follaje. Transcurrido 1 día desde el tratamiento, se coloca un círculo de licor de árbol sobre las superficies superiores de las hojas tra-  
25 tadas y se transfieren a este confín ácaros adultos Tetranychus urticae Koch. El recuento de estos ácaros se efectúa inmediatamente después de la transferencia y nuevamente 6 días más tarde.

30 Se emplea la fórmula de Abbott para compensar la mortalidad comprobada y obtener el porcentaje de control

ajustado. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla III:

TABLA III  
Ensayo residual de un día sobre ácaros

5	<u>Compuesto</u>	<u>% Control</u>		
		<u>100 PPM</u>	<u>20 PPM</u>	<u>5 PPM</u>
	1	100	99	63
	14	100	68	49
	23	94	45	44
10	41	100	87	57
	66	100	79	4
	67	100	93	0
	68	100	100	30
	75	100	95	2
15	80	78	6	40

Los resultados anteriores indican claramente que los compuestos de organoestaño seleccionados de la invención exhiben un elevado grado de eficacia a distintos niveles de concentración.

20 EJEMPLO 14

Gusano del brote del tabaco - Ensayo con algodón

25 Se preparan también formulaciones de ensayo en este ejemplo conteniendo diferentes concentraciones de compuestos representativos de la invención, que se ensayan a continuación según el siguiente procedimiento:

30 Se preparan formulaciones de ensayo disolviendo 50 mg del compuesto de organoestaño de la invención en 1 ml de acetona, añadiendo una gota de Emulfor 719, un agente dispersante de superficie activa comercial (aceite vegetal



mostrados en la Tabla IV anterior, los compuestos de organo-  
estaño de la invención son en general excelentes a la hora  
de controlar este tipo de insectos.

EJEMPLO 15

Afidos - Ensayo embebido del suelo

Este ejemplo es similar a los ejemplos 7 y 8  
anteriores ya que se preparan formulaciones de ensayo que con-  
tienen distintas concentraciones de compuestos de organoesta-  
ño representativos que se ensayan a continuación según el si-  
guiente procedimiento:

Se preparan formulaciones de ensayo disolvién-  
do 10 mg del compuesto de organoestaño de la invención en  
1 ml de acetona más una gota (aproximadamente 30 mg) de  
Emulfor 719, el mismo agente de superficie activa identifica-  
do en el ejemplo 9 anterior, tras lo cual se diluye con agua  
a 100 ml para dar una concentración de 100 ppm del compuesto  
de organoestaño ensayado en agua. Se efectúan diluciones pos-  
teriores a 10 ppm y 1 ppm con agua.

Se utilizan germinaciones de cebada de 8 días  
de edad, que crecen en tiestos de 375 g, 10 plantas por ties-  
to, con un peso total, incluyendo la tierra, de 440 g aproxi-  
madamente. Las germinaciones se infestan deliberadamente con  
áfidos de hoja de maíz Rhopalosiphum maidis (Fitch), 1 día  
antes del tratamiento. Sobre la superficie de los tiestos se  
embeben porciones alicuotas de 22 ml de las formulaciones  
diluídas, pero no sobre las partes de las plantas infestadas.  
Con cada proporción se tratan dos tiestos. Las proporciones  
se calculan en kg por hectárea basado en un peso de 440 g/copa  
y suponiendo que una hectárea de terreno tiene una profundidad  
de 18 cm y pesa 900.000 kg.

El porcentaje de control se determina por las observaciones efectuadas una semana después del tratamiento. Los resultados se indican en la siguiente Tabla V en donde "#/A" representa los kg por hectárea calculados.

5

TABLA V

Embebido de tierra de cebada

Compuesto No.	% control de afidos		
	11 #/A	1,1 #/A	0,11 #/A
1	100	93	86
14	86	30	0
23	95	86	78
45	100	99	0
52	100	80	40
56	100	97	70

10

15

Este ensayo demuestra que los productos químicos de esta invención son eficaces también como insecticidas sistémicos sobre plantas de cebada, ya que absorben cantidades suficientes de los compuestos de organoestaño de la invención para controlar de forma eficaz los afidos.

20

EJEMPLO 16

Los compuestos de organoestaño como herbicidas de preemergencia

25

Este ejemplo ilustra el empleo de los compuestos de organoestaño de esta invención como herbicidas de pre-emergencia. Se disuelven 600 mg de compuesto de organoestaño en 10 ml de disolvente orgánico (por ejemplo, acetona), al cual se añaden 30 mg de un agente emulsionante comercial (por ejemplo, isooctilpolietoxietanol, "Triton X100"). La solución se diluye a 100 ml con agua destilada. Se diluyen adicionalmente 20 ml de esta solución de 6.000 ppm a 250 ppm

30

con agua destilada. La solución se aplica en una proporción de 11 kg/hectárea embebiendo 46 ml de la solución a 250 ppm sobre la superficie de la tierra compuesta en tiestos de plástico de 114,3 mm que han sido plantados con los siguientes

5 hierbajos: hierba racimosa salvaje, Amaranthus retroflexus L.; Verdolaga, Portulaca oleracea L.; ó estramonio, Datura stramonium L.; ipomea alta, Ipomea purpurea (L.) Roth; hierba silvestre, Digitaria ischaemum (Schreb.) Muhl.;

10 hierba japonesa, Echinochloa crusgalli (L.) Beauv.; alopecuro gigante, Setaria faberi Herm.; y juncia meridional, Cyperus rotundus L. Transcurridas dos semanas desde el tratamiento, se determina el porcentaje de control de los hierbajos, en comparación a los hierbajos sin tratar utilizados como contro-

15 les. Los datos de la siguiente Tabla VI demuestran la eficacia de los compuestos de la invención como herbicidas de pre-emergencia.

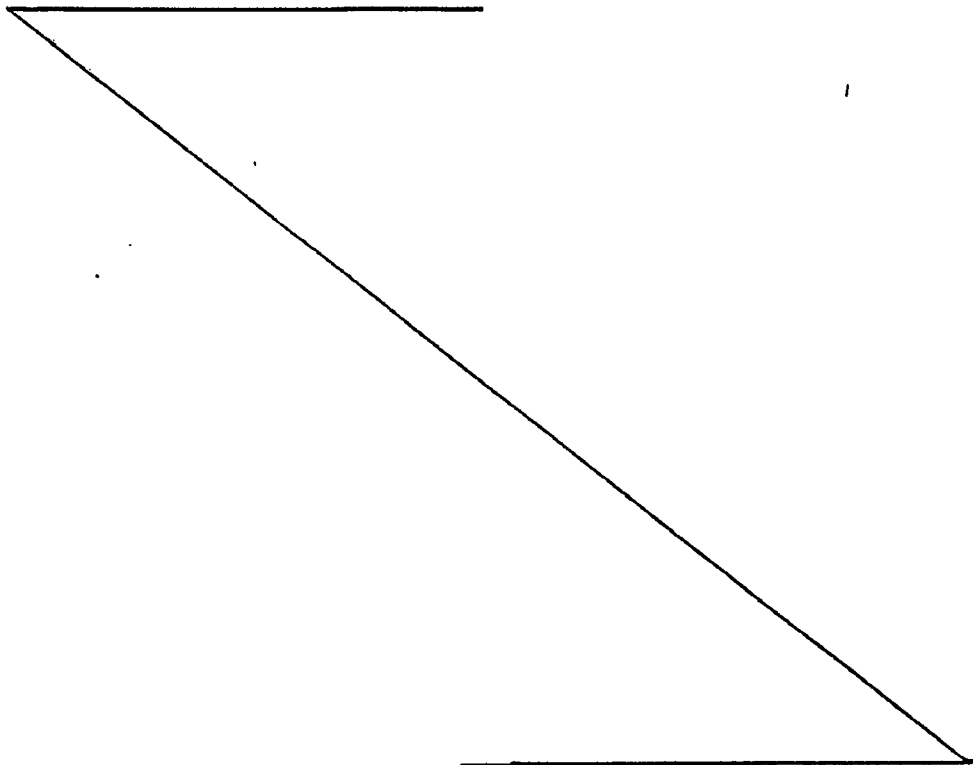


TABLA VI

Compuestos de organoestaño como herbicidas de pre-emergencia

Com pues to No.	Propor ción kg/ha	Hierba racimosa	Verdola- ga (p) ó estra- monio	Ipomea salvaje	Hierba silvestre	Alopecuro gigante	Hierba japonesa
1	11	100	100p	100	100	100	100
3	11	100	100	100	100	100	100
4	11	100	100	100	100	100	100
5	11	100	100	100	100	100	100
6	11	100	100	100	100	100	100
7	11	100	100	100	100	100	100
8	11	100	100	100	100	100	100
9	11	100	100	10	15	30	20
11	11	100	100p	100	100	100	100
12	11	100	100	100	100	100	100
13	22	100	100p	100	100	100	100
14	11	100	100	98	100	100	80
15	11	100	100	100	100	100	100
16	11	100	100	100	100	100	100
17	11	100	100	50	100	100	100
18	11	100	100	100	100	100	100
19	11	100	100	100	100	100	100
20	11	100	100	100	100	100	100
21	11	100	100	95	85	60	100
22	11	100	95	50	95	80	100
23	11	100	50p	65	70	90	80
24	11	100	100	100	100	100	100
25	11	100	100	100	100	100	100
26	11	100	98	0	50	95	0
27	11	90	80	90	100	100	10
28	11	0	0	0	0	0	0
29	11	100	100	35	65	98	100
30	11	100	0	25	0	98	100

TABLA VI (Continuación)

Com pues to No.	Propor ción kg/ha	Hierba racimosa	Verdola- ga (p) ó estra- monio	Ipomea salvaje	Hierba silvestre	Alopecuro gigante	Hierba japonesa
31	11	100	0	100	90	100	90
32	11	100	100	100	100	100	100
33	11	100	100	80	65	98	100
34	11	100	100p	100	100	100	100
35	11	100	80	20	90	100	60
36	11	45	0	20	60	60	40
37	11	100	100	100	100	100	100
38	11	100	100	98	100	100	100
39	11	100	100	100	100	100	100
40	11	100	100	100	100	100	100
41	11	85	0	0	80	0	0
42	11	100	100	95	95	100	100
43	11	65	0	0	0	0	99
44	11	100	80	20	60	60	60
45	11	100	90	35	75	0	98
46	11	100	100p	100	100	100	100
47	11	100	100	90	95	85	85
48	11	100	100	0	100	100	45
49	11	100	100	100	100	100	100
50	11	100	100	100	100	100	100
51	11	100	100	80	100	100	100
52	11	100	100	95	100	90	100
53	11	100	100	98	100	100	100
54	11	100	100	30	100	100	100
55	11	100	100	100	100	100	100
56	11	100	100	30	100	100	100
57	11	100	100	100	100	100	100
58	11	100	100p	90	100	100	100
59	11	100	100	100	100	100	100
61	11	100	0	100	95	70	98
62	11	100	100	85	95	85	98
63	11	95	85	0	0	0	0

5 Como puede apreciarse a partir de los resultados indicados en la Tabla VI anterior, los compuestos de organoestaño de la invención son en general excelentes como herbicidas de pre-emergencia para una amplia variedad de hierbajos.

EJEMPLO 17

Los compuestos de organoestaño como herbicidas de post-emergencia

10 Este ejemplo ilustra la eficacia de los compuestos de organoestaño de la invención como herbicidas de post-emergencia. La solución de 6.000 ppm descrita en el ejemplo 16 anterior se obtiene del mismo modo y se atomiza con un pulverizador DeVilbiss convencional mojando el follaje hasta gotear. Los hierbajos, consistentes en las mismas especies  
15 descritas en el ejemplo 16 anterior, se tratan 6 días después del brote. El porcentaje de control se evalúa dos semanas después del tratamiento. La siguiente Tabla VII muestra los resultados utilizando los compuestos de la invención como herbicidas de post-emergencia.

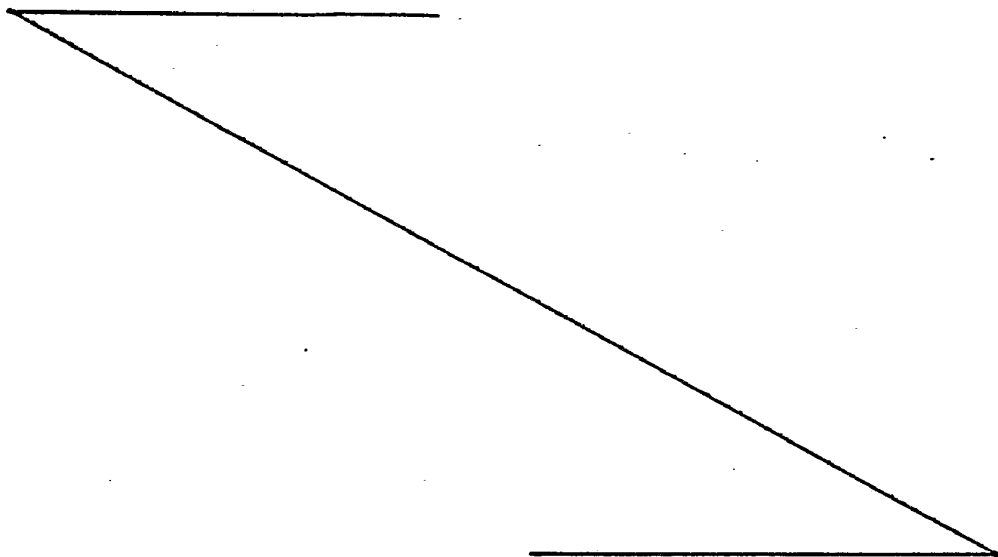


TABLA VII

Compuestos de organoestaño como herbicidas de post-emergencia

Com- pues- to No.	Propor- ción PPM	Hierba racimo- sa	Verdola ga (p) o estramonio	Ipomea salvaje	Hierba silves- tre	Alopecuro gigante	Hierba japonesa
1	6000	100	100p	50	50	90	60
3	6000	100	90	100	100	100	100
4	6000	100	100	100	100	75	100
5	6000	100	90	100	100	100	100
6	6000	100	100	100	100	100	100
7	6000	100	100	100	100	100	100
8	6000	100	100	100	100	98	100
9	6000	100	15	100	15	40	40
10	6000	98	5	15	0	5	10
11	6000	100	100	100	100	100	100
12	6000	100	100	100	100	100	100
13	6000	100	100p	100	100	100	100
14	6000	98	65	95	15	5	30
15	6000	100	100	100	30	35	75
16	6000	100	100	100	50	95	98
17	6000	100	15	100	65	25	40
18	6000	75	15	30	5	0	15
19	6000	20	5	25	15	15	15
20	6000	15	20	80	10	0	10
21	6000	10	0	30	10	5	0
22	6000	30	0	75	20	10	5
23	6000	100	0	98	5	5	25
24	6000	90	25	75	15	0	10
25	6000	100	50p	25	5	0	90
26	6000	15	5	15	5	0	10
27	6000	100	0	35	75	60	70
28	6000	25	0	35	50	15	10
29	6000	100	10	98	95	35	15
30	6000	65	5	60	25	5	5
31	6000	0	0	0	5	0	0
32	6000	100	10	100	65	35	20

TABLA VII (Continuación)

Com- pues- to No.	Propor- ción PPM	Hierba racimo sa	Verdola- ga (p) o estramonio	Ipomea salvaje	Hierba silves- tre	Alopecuro gigante	Hierba japonesa
33	6000	100	0	50	35	5	5
34	6000	100	100p	100	100	100	100
35	6000	95	25	90	60	70	60
36	6000	100	25	95	40	50	60
37	6000	100	100	100	100	100	100
38	6000	100	100	100	100	100	100
39	6000	100	30	45	35	5	15
40	6000	90	20	40	50	80	80
41	6000	100	0	75	0	0	15
42	6000	95	20	95	50	80	80
43	6000	65	5	10	0	0	0
44	6000	95	0	25	20	20	25
45	6000	100	5	75	25	75	75
46	6000	100	100p	100	90	98	85
47	6000	100	50	90	50	35	70
48	6000	100	0	20	5	5	25
49	6000	100	100	100	100	100	100
50	6000	100	100	100	98	95	100
51	6000	100	100	100	100	100	100
52	6000	90	15	0	10	10	10
53	6000	100	95	100	95	98	90
54	6000	100	100	98	100	909	98
55	6000	100	5	95	10	5	30
56	6000	100	100	100	100	98	98
57	6000	100	100	100	100	100	100
58	6000	100	75p	85	80	60	70
59	6000	90	15	25	5	0	10
60	6000	98	10	5	5	5	10
61	6000	100	0	20	0	0	10
62	6000	98	80	75	15	5	35
63	6000	100	20	90	80	65	80


Los resultados de la Tabla VII anterior revelan que los compuestos de organoestaño de la invención son también en general excelentes como herbicidas de post-emergencia para una amplia variedad de hierbajos.


5 Como anteriormente se ha indicado en la discusión de la técnica anterior, al principio de esta memoria, se dijo que un compuesto sulfonilo de Peterson estaba expuesto a hidrólisis al entrar en contacto con el aire. El trabajo resumido en el siguiente ejemplo sirve como confirmación de esta  
10 conclusión.

#### EJEMPLO 18

A. El compuesto sometido a aire húmedo consiste en un compuesto típico de Peterson, fenilsulfoniltrimetilestannano,

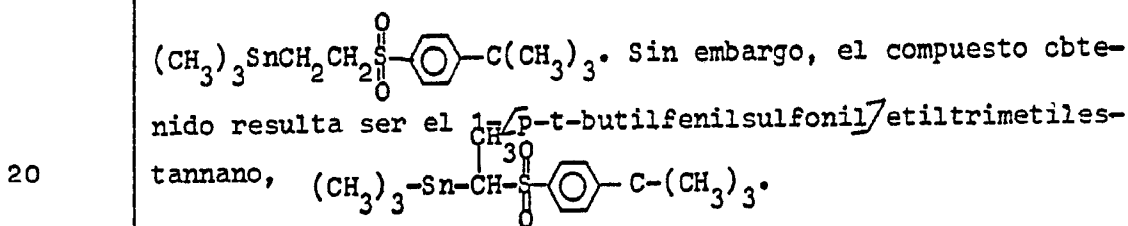
15  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCH}_2\text{S}(=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_5$  . Una jarra de 18,90 l fue fijada, sobre su lado, sobre un soporte de madera, conteniendo un tamiz de malla metálica para soportar muestras de ensayo sobre una mezcla de 152 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en 163 g de  $\text{H}_2\text{O}$ . Un exceso de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en contacto con una solución acuosa saturada de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  proporciona una humedad del 81 % en  
20 un espacio cerrado (Handbook of Chemistry and Physics, Chem. Rubber Pub. Co., p. 2500 (1960)). Las siguientes muestras de este compuesto de Peterson fueron pesadas en cuencos Petri de 40 mm de diámetro exterior (menos la tapa) de 8 mm de profundidad y los cuencos se colocaron en la cámara de humedad, cerrándose a continuación esta última: # 15 cuenco 0,2186 g;  
25 # 34 cuenco 0,2006 g. Antes de separar las muestras de las restantes, comenzó a formarse una costra sólida sobre la superficie del líquido y, en el espacio de 10 minutos, cubrió la totalidad de la superficie líquida. Se observó un olor a compuesto de trimetilestaño volátil. Cuando las muestras fueron  
30

colocadas en la cámara de humedad, las muestras recubrieron casi la totalidad del área superficial dentro de los cuencos. La jarra de 18,90 l se fijó sobre el banco bajo una iluminación normal de laboratorio. La temperatura inicial dentro de la cámara fue de 24,5°C. En el término de 4 días, la temperatura osciló desde la temperatura inicial, tomada como máxima, a una temperatura baja de 18°C. La muestra # 15 fue separada después de 4 días. Por debajo de la costra superficial, existía un sólido oleoso. La muestra fue rascada con una espátula al interior de un vial de muestras de 7,76 g. El restante sólido oleoso se lavó en el vial con cloroformo (0,5 a 1 ml aproximadamente). El cloroformo fue separado bajo una corriente de nitrógeno. La muestra #34 fue separada de la cámara después de 7 días. La muestra era totalmente sólida y fue rascada para introducirla en un vial. El espectro RMN de ambas muestras señaló que, además de las absorciones aromáticas, existía un singlete debido a CH<sub>3</sub> del producto de hidrólisis, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-, en 307 Hz y un singlete ampliado flanqueado por bandas satélites en 36,5 Hz para (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn y un singlete ampliado en 191 Hz para el OH. Estos resultados indican la formación de una mezcla de hidróxido de trimetilestano y metilfenilsulfona. No existió compuesto Peterson de partida sin reaccionar.

B. Un compuesto correspondiente de esta invención, fenilsulfonietiltrimetilestannano, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S(=O)<sub>2</sub>- fue sometido a condiciones de humedad similares en la misma instalación. Las siguientes muestras del compuesto indicado, purificado por cromatografía en columna, fueron pesadas en pequeñas cubiertas de cuencos Petri y colocadas en la cámara de humedad de 81 % a una temperatura de 27°C: cuenco #15

0,2426 g; cuenco #34 0,2020 g. En el periodo del ensayo, la temperatura se mantuvo en la ambiente. La muestra #34 fue extraída de la cámara después de 4 días y en el espacio de varios minutos se llevó a cabo un espectro infrarrojo. Este espectro no mostró bandas de absorción adicionales además de aquellas del material de partida. La muestra #15 fue extraída de la cámara después de 2 semanas. El espectro infrarrojo de esta muestra estaba superpuesto con el espectro del material de partida. No estaban presentes bandas de absorción adicionales. Los espectros RMN de ambas muestras fueron idénticos a los del material de partida. De este modo, se establece que el compuesto ensayado de esta invención no está sujeto a hidrólisis bajo las condiciones indicadas.

Lo que sigue representa un intento de seguir el procedimiento general de la Patente USA No. 3.794.670 de Peterson para la preparación de un compuesto de esta invención, 2-[p-t-butilfenilsulfonyl]etiltrimetilestannano,



Este compuesto experimenta las mismas deficiencias de hidrólisis que el compuesto Peterson del ejemplo anterior.

#### EJEMPLO 19

El equipo utilizado consiste en un matríz de fondo redondo, de tres cuellos, de 500 ml, acoplado con agitador mecánico, entrada de nitrógeno con tubo en Y, embudo de adición de 125 ml (secado a la llama y relleno de nitrógeno)

y baño de agua de hielo; para este último uso: extracción por simple destilación, termómetro y baño de aceite. Los materiales usados son:

- 5 1) 140,0 ml (volumen total) de reactivo benceno destilado para separar el azeotropo de agua.
- 2) 18,5 ml (13,1 g, 0,18 moles) dietilamina (seca).
- 3) 94,0 ml (0,15 moles) de n-butil-litio 1,6 molar en n-hexano.
- 10 4) 29,8 gm (0,15 moles) de cloruro de trimetilestao.
- 5) 33,9 gm (0,15 moles) de p-t-butilfeniletilsulfona (peso mol. 226,3).

Todas las jeringas usadas fueron previamente secadas en horno a 110°C y enfriadas bajo nitrógeno. En el matrás se introducen la dietilamina (por vía de la jeringa) más 50 ml de benceno (por vía de la jeringa). El butil-litio se coloca en el embudo de adición (por vía de jeringa). El matrás de reacción se enfría con agitación mecánica utilizando el baño de agua de hielo y se añade, gota a gota, el butil-litio, en un periodo de 33 minutos. La solución de reacción es ahora blanca como la leche. El embudo de adición se enjuaga con 10 ml de benceno (por vía de jeringa) y se evacua directamente al interior del matrás de reacción. En el interior de un matrás Erlenmeyer de 125 ml, inundado con nitrógeno, se pesa el cloruro de trimetilestao y se disuelve en 50 ml de benceno (por vía de jeringa) y se vierte en el embudo de adición (por vía de jeringa). Para enjuagar el matrás se utilizan 25 ml más de benceno y a continuación se añade al embudo de adición. Mientras se mantiene la mezcla de reacción en 0-5°C con el baño de hielo, se añade la solución de cloruro de estaño, gota a gota, en un periodo de 1 hora. Se deja calentar entonces la

mezcla de reacción a temperatura ambiente, con agitación, durante 1 hora y 10 minutos. La sulfona se pesa y se añade directamente como un sólido, disolviéndose fácilmente. La mezcla se agita durante media hora a temperatura ambiente y se mantiene durante la noche bajo nitrógeno. La mezcla de reacción adquiere ahora un color canela claro lechoso.

Por la mañana, el aparato se adapta para la destilación, utilizando un termómetro de inmersión, termómetro de reflujo, termómetro de baño de aceite más junta y condensador y un matrás receptor de un cuello, de fondo plano, de 300 ml, todo el conjunto bajo nitrógeno.

TABLA VIII

	Tiempo transcurrido	Temperatura del baño de aceite	Temperatura interna del calderín	Temperatura de reflujo
	Comienzo	54	37,5	24 (T.R.)
	15 mins.	69	55,0	24
	22 mins.	84	64	49 <sup>↑</sup> (destilado que llega al receptor)
	25 mins.	86	66	54
20	35 mins.	83	73,5	61,5
	46 mins.	95,5	77	70 (Efecto Schlieren presente en el receptor)
	1 hr. 5 mins.	100	83	72 (Efecto Schlieren presente en el receptor)
	1 hr. 45 mins.	110	95	73
	2 hrs.	117	105	75,5
25	2 hrs. 15 mins	123,5	112	70 (disminución de separación)
	3 hrs. 20 mins	125	115	50,5 (Cesa. Contenido turbio del calderín; lechada marrón)
	3 hrs. 55 mins	125	115	60 (Agitación disminuida; algunas gotas encima)

TABLA VIII (Continuación)

Tiempo transcurrido	Temperatura del baño de aceite	Temperatura en terna del calderín	Temperatura de reflujo	
4 hrs. 5 mins.	125,5	115,5	49	(gotas ocasionales)
4 hrs. 15 mins.	124,5	115,5	44	
4 hrs. 50 mins.	123	113	43	(Comienza el barrido con N <sub>2</sub> a través del matríz de reacción hasta el receptor y se refluje de nuevo a 66°. Temperatura del calderín hasta 111° y llega el destilado)
5 hrs. 5 mins.	123	113	57,5	(gotas ocasionales)
5 hrs. 15 mins.	123,5	114	51	(gotas ocasionales; dejar enfriar a T.R. bajo N <sub>2</sub> ).

El aparato de destilación se desmonta una vez frío. El receptor se mantiene bajo nitrógeno con agitación y se enfría a 0-5°C con el baño de hielo. Se obtiene una lechada espesa de color marrón claro. Se añaden 4 g (3,4 cm<sup>3</sup>, 0,04 moles) de ácido clorhídrico a 200 cm<sup>3</sup> de agua y la solución resultante se añade lentamente al matríz receptor. Al principio, la temperatura del calderín sube a 30-35°C y disminuye rápidamente. Se añade el resto de la solución de ácido clorhídrico. Se retira el baño de hielo; se forman dos fases: una capa clara superior de agua y una capa inferior de aceite viscoso de color marrón claro. Se añaden 100 cm<sup>3</sup> de CHCl<sub>3</sub> al calderín para disolver el aceite y el conjunto se transfiere a un embudo separador de 1 litro; se añaden 100 ml más de CHCl<sub>3</sub>. La mayor parte de la capa orgánica se decanta. Las capas orgánica y de agua restantes se lavan dos veces con CHCl<sub>3</sub>, decantándose las capas orgánicas resultantes. La fase orgánica combinada, en

total, se seca sobre  $MgSO_4$  anhidro durante la noche. El conjunto se filtra en vacío utilizando un filtro Buchner de 15 cm, manteniéndolo cubierto y evitando la succión de aire a través del embudo para evitar el contacto con la humedad. El filtrado  
5 ligeramente turbio se trata con Darco G 60 a temperatura ambiente durante aproximadamente 1,5 horas y se filtra por gravedad (manteniéndose en cubierto) al interior de un matrás de fondo redondo, de un cuello, de 1 litro, graduado, y el cloroformo se separa sobre una Rotovac (Rotovac ventilada bajo  
10 nitrógeno) dejando un líquido de color marrón claro ligeramente viscoso que tiene un rendimiento en bruto de 46,2 g.

La cromatografía de capa delgada sobre gel de sílice (Eastman) relación en volumen de ciclohexanona/EtOAc de 9/1 muestra dos grandes manchas con distancias desde el origen de 25 mm y 37 mm. La mancha de distancia más corta tenía  
15 la misma distancia que la de etilsulfona de partida. Las manchas eran aproximadamente de igual tamaño e intensidad cuando se observaron bajo U.V. de corta longitud de onda. El aceite fue sometido a destilación en vacío a través de una cabeza de corto recorrido utilizando un solo receptor de 50 ml. Se recogió un aceite entre 120 y 154°C a 0,06-0,12 mm de Hg. La temperatura del calderín osciló entre 150 y 200°C. Utilizando este corto recorrido, no aparecieron puntos de separación. El destilado de aceite formó algún sólido que fue aislado por decantación del aceite, prensando el sólido sobre papel  
20 de filtro: 3,86 g. El sólido fue recristalizado en éter de petróleo, p.f. 43-65°. La cromatografía de capa delgada de este material mostró dos manchas, las mismas que en el producto en bruto. El aceite destilado fue redestilado a través  
25 de una columna Vigreux enchaquetada en vacío, microware.  
30

Corte # 1; p.e. 48-112,5° (2,5-3 x 10<sup>-3</sup> mm). La cromatografía de capa delgada mostró una mancha grande (sulfona de partida) y una mancha debil de producto. El corte # 2: p.e. 108-136° (2-8 x 10<sup>-3</sup> mm) La cromatografía de capa delgada mostró una mancha grande para el material de partida y una más pequeña para el producto. El corte # 3: p.e. 140-145° (0,01 mm) mostró el componente principal como producto (componente de movimiento más rápido) y una mancha más pequeña para la sulfona de partida. Los cortes 1 y 2 fueron desechados ya que tenían muy poco producto. Los otros tres cortes eran sólidos. El corte #3 pesaba 5,6 g.

El sólido del corte #3 fue tomado en éter de petróleo hirviendo y filtrado para separar la turbidez. La solución fue concentrada a unos 25 ml y enfriada en una mezcla de hielo-agua. El sólido fue filtrado a presión bajo nitrógeno para dar 2,78 g de sólido blanco, p.f. 78-81°C. El sólido fue recristalizado en éter de petróleo (unos 10-15 ml) (enfriado a -15°C). El sólido fue filtrado con una presión positiva de nitrógeno para dar 2,21 g de un sólido cristalino blanco, p.f. 79,5-81,5°C.

El espectro de resonancia magnética nuclear muestra que existe un modelo aromático 1,4-disustituído típico con una intensidad relativa de 4 protones, comprendiendo una banda centrada en 7,75  $\delta$  debido a los dos protones orto con respecto al grupo SO<sub>2</sub> y su imagen de espejo centrada en 7,47  $\delta$  debido a los dos protones orto con respecto al grupo butilo terciario. Un cuartete de bandas centrado en 2,84  $\delta$ , intensidad relativa de un protón, se debe al protón metino. Las resonancias de terc-butilo y del único metilo se solapan para formar una banda de intensidad relativa de 12 protones, apareciendo la resonancia de terc-butilo como un singlete centrado en 1,35  $\delta$  y la de metilo como un doblete centrado en 1,29  $\delta$ .

Existe un singlete en  $0,37 \delta$  (37 Hz) flanqueado por dos dobles satélites con una intensidad relativa total de 9 protones. Esta banda se debe al grupo trimetilestaño. Los dos juegos de dobles satélites se deben al acoplamiento de los tres grupos metilo a los dos isotopos de Sn - Sn<sup>117</sup> y Sn<sup>119</sup> - con un spin nuclear de 1/2. De este modo, se confirma la estructura tal y como ha sido presentada en el párrafo anterior a este ejemplo.

Los datos comparativos en la siguiente tabla (tabla IX), son obtenidos con el compuesto 13 de esta invención, un compuesto de Peterson (trimetilfenilsulfonilmetil-estannano) y el producto de hidrolisis Peterson indicado anteriormente (hidróxido de trimetilestaño). El compuesto de Peterson se prepara según el ejemplo 1 de la patente USA 3.794.670, excepto que se usa una cantidad equivalente de cloruro de trimetilestaño en lugar de bromuro de trimetilestaño. El hidróxido de trimetilestaño se prepara por el método mostrado por J.G.A. Luijten, Rec. trav. chim. 82, 1179 (1963).

El ensayo residual de un día sobre ácaros se diferencia del indicado en el ejemplo 13, en lo siguiente. Las plantas se mantienen en una cámara de crecimiento mantenida a 29,5°C, y se exponen a luces fluorescentes de alta intensidad durante días de 14 horas. Las observaciones anotadas se efectúan 3 días después de cargar los ácaros.

El ensayo del gusano del brote del tabaco, en 3 días, sobre el algodón, se diferencia del indicado en el ejemplo 14, en lo siguiente. Las plantas usadas tienen 3 semanas de edad y son cubiertas con estopilla durante el ensayo. Se emplean 6 réplicas por cada compuesto de ensayo, con un gusano por planta. Las plantas se infectan con larvas 3 días después de la aplicación por pulverización y las

observaciones anotadas se efectúan 6 días después de la aplicación por pulverización. En ambos ensayos, las soluciones se llevan a cabo en términos de milimoles/litro, de modo que los resultados serían estrictamente comparables al ser los compuestos de diferentes pesos moleculares.

5

TABLA IX

	<u>Ensayo residual de 1 día sobre ácaros</u>			<u>Gusano del brote del tabaco</u>			<u>% de alimentación reducida</u>		
	<u>% Control</u>			<u>% control</u>					
	<u>(milimoles/litro)</u>	<u>(milimoles/litro)</u>	<u>(milimoles/litro)</u>	<u>(milimoles/litro)</u>	<u>(milimoles/litro)</u>	<u>(milimoles/litro)</u>	<u>(milimoles/litro)</u>	<u>(milimoles/litro)</u>	<u>(milimoles/litro)</u>
	<u>0,6</u>	<u>0,3</u>	<u>0,15</u>	<u>0,6</u>	<u>0,3</u>	<u>0,15</u>	<u>0,6</u>	<u>0,3</u>	<u>0,15</u>
Compuesto 13: $(\text{CH}_3)_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{-S(=O)}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	98,4	100	73	100	83	83	98	92	88
$(\text{CH}_3)_3\text{SnCH}_2\text{-S(=O)}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	44	14	18	66	0	40	90	52	73
$(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$	9	34	7	66	16	16	81	69	50

Es fácilmente evidente la decidida superioridad del compuesto de esta invención con respecto al compuesto comparable de Peterson más próximo y con respecto al producto de hidrólisis de este último.

10

En este ensayo comparativo se usan los compuestos fenílicos insustituídos a causa de que se ha encontrado que un compuesto de Peterson de fenilo alquil-sustituído no podría prepararse por el método de Peterson 3.794.670. A continuación se ofrece un intento de llevar a cabo la preparación de 4-t-

15

butilfenilsulfonilmetilestannano.

Siguiendo el procedimiento indicado en la Patente USA 3.794.670, ejemplo 1, se añaden gota a gota, con agitación bajo nitrógeno, a 0-8°C, 94 ml (0,15 moles) de n-butil-litio en n-hexano a una solución de 18,5 ml (0,18 moles) de dietilamina en 50 ml de benceno seco. A la suspensión blanca se añade a 0-5°C, en 40 minutos, una solución de 29,8 g (0,15 moles) de cloruro de trimetilestano en 50 ml de benceno. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 1,5 horas. A la mezcla de reacción se añaden 31,8 g (0,15 moles) de 4-t-butilfenilmetilsulfona. Después de agitar la mezcla de reacción durante la noche a temperatura ambiente, se calienta el matríz para destilar la dietilamina y benceno y se mantiene entonces a 100-110°C durante 2 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añade a la mezcla de reacción, con agitación rápida, durante 2 minutos, una solución de 4 g de ácido clorhídrico concentrado en 200 ml de agua. La mezcla resultante se lava rápidamente con un embudo separador con 200 ml de cloroformo. La fase orgánica inferior se separa, se seca (MgSO<sub>4</sub>) y se separa el disolvente para dar 51,8 g de un aceite de color ambar. El aceite viscoso se somete a destilación en vacío usando una cabeza de destilación de corto recorrido. Se toman los siguientes cortes:

Corte # 1, p.e. 26°C a 145°C. (5 x 10<sup>-3</sup> -0,014 mm), un sólido

Corte # 2, p.e. 145°C a 158°C (0,014-0,03 mm), un sólido oleoso

Corte # 3, p.e. 158°C a 159°C. (0,03-0,48 mm), un aceite.

El residuo del calderín, un cristal negro frágil cuando se enfría, pesa 16,2 g. Los cortes se analizan por cromatografía en fase gas-líquido (glpc) usando una columna de 152,4 mm x 3,17 mm rellena con 10 % de caucho de goma de silicona sobre

tierra de diatomeas silanada, a una temperatura de columna de 260°C. El componente principal del corte # 1 resulta ser 4-t-butilfenilmetilsulfona; # 2 consistente en una mezcla de sulfona de partida principalmente más un componente de punto de ebullición superior; # 3 consiste en la misma mezcla enriquecida en el componente de punto de ebullición superior. Existe también un componente más volátil que aumenta de cantidad en cada corte sucesivo. La última observación junto con una pérdida gradual de vacío, se asocia normalmente con cierta descomposición térmica. Los cortes #2 y #3 se combinan para una segunda destilación usando una columna vigreux encamisada en vacío. Se obtiene un corte, p.e. 43-125°C (0,016-0,25 mm), un sólido que, cuando se analiza, muestra principalmente la sulfona de partida y un poco del componente de punto de ebullición superior. El análisis del residuo del calderín, 8 g, muestra una mezcla 1:1 aproximadamente de la sulfona de partida y del componente de punto de ebullición superior. La columna vigreux se reemplaza por una cabeza de corto recorrido y se efectúa una tercera destilación sobre el residuo del calderín. Se toman los siguientes cortes:

Corte #1, p.e. 28° a 172°C. (0,002-0,02 mm), aprox. 1 ml. de un líquido amarillento.

Corte #2, p.e. 174° a 166°C. (0,025-0,13 mm), sólido, 1,5 ml.

El análisis del corte # 1 muestra de nuevo una mezcla de los mismos dos componentes y el corte # 2 muestra solo la sulfona de partida. Una muestra del corte #1 se analiza por espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN). El espectro RMN muestra una mezcla 1:2 molar de la sulfona de partida y del producto esperado, 4-t-butilfenil-

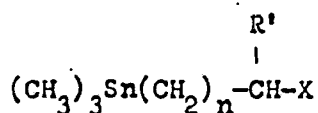
5 sulfonilmetiltrimetilestannano. En resumen, el producto solo  
pudo obtenerse como una mezcla con la sulfona de partida a  
pesar de tres intentos de destilación para separar la mezcla.  
Todo ello evidencia una inestabilidad térmica del producto a  
la temperatura requerida para destilar la sulfona de partida.  
En adición, el examen de las trampas frías (-70°C) (usadas  
para evitar la contaminación de la bomba de vacío), muestra  
un líquido (pestilente) que se volatiliza al alcanzar la tem-  
peratura ambiente, siendo el material volátil un producto de  
10 descomposición.

No tuvo éxito un segundo intento para preparar  
y aislar trimetil-4-t-butilfenilsulfonilmetilestannano, usando  
el procedimiento general del ejemplo III de la patente USA No.  
3.794.670 y los mismos materiales de partida indicados ante-  
riormente. En este caso, se aislan 53,6 g de un aceite. Usando  
15 una columna vigreux encamisada en vacío, la destilación del  
aceite proporciona solo una pequeña cantidad de destilado,  
p.e. 70°C a 132°C (0,02 a 0,04 mm) que por análisis da sulfona  
de partida. Después de reemplazar la columna por una cabeza  
de corto recorrido, solamente pudieron obtenerse 11,9 g de des-  
20 tilado, p.e. 70-150°C (0,019-0,27 mm), debido a una pérdida  
constante de vacío. El análisis del destilado por glpc muestra  
la sulfona de partida en un porcentaje de por lo menos 90% del  
destilado.

25 Descrita suficientemente la naturaleza del  
invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe  
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas  
son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no  
alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

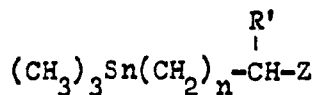
1.- Procedimiento para la preparación de compuestos de organoestaño tetrasustituídos, de fórmula general:



- 5 en donde R' es hidrógeno, hidroxilo, alcoxilo o un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 5 átomos de carbono; X es (a)  $-\text{SO}_2\text{R}_1$ , siendo R' hidrógeno, y en donde R<sub>1</sub> es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada que tiene de 1 a 18
- 10 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo, fenilo o fenilo sustituido con 1 o más grupos que pueden ser iguales o diferentes y que puede ser un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 a 20 átomos de carbono, grupos cicloalifáticos con 4 a 6 átomos de carbono, grupos alqueno de cadena recta o ramificada con 2 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi con
- 15 1 a 8 átomos de carbono, grupos alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono, fenoxi, halógeno, nitro, acetilo, acetamido, carboxi, alcoxicarbonilo, carbamoilo, ciano, hidroxilo, trifluormetilo, bencilo, naftilo o norbornilo; naftilo, bifenililo, piperidino-etilmetioduro,  $-\text{R}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  en donde R<sub>2</sub> es polimetileno con 2
- 20 a 11 átomos de carbono,  $-\text{R}_4\text{SO}_2\text{R}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  en donde R<sub>4</sub> es etileno y R<sub>5</sub> se define como anteriormente para R<sub>2</sub>;
- (b)  $-\text{OR}_7$ , en donde R<sub>7</sub> es un alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 20 átomos de carbono, haloalquilo, arilo, haloarilo, alcarilo, alcoxiarilo, epoxialquileno en donde el grupo alquileno tiene de 2 a 4 átomos de carbono, N,N-dialquilamino-
- 25 alquilo, tetrahydro-1,1-dioxo-3-tienilo,  $-\text{R}_8\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  en donde R<sub>8</sub> es alquileno con 2 a 11 átomos de carbono, cicloalifático con 4 a 6 átomos de carbono o arilo;
- (c)  $-\text{SR}_{10}$ , siendo R' hidrógeno, en donde R<sub>10</sub> es un alquilo de

5 cadena recta o ramificada con 1 a 18 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo, fenilo o fenilo sustituido con 1 ó más grupos que pueden ser iguales o diferentes y que pueden ser un alquilo lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono, cicloalifático con 4 a 6 átomos de carbono, alquenilo de cadena recta o ramificada con 2 a 20 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono, halógeno, nitro, acetilo, acetamido, carboxi, alcoxycarbonilo, carbamoilo, ciano, hidroxilo, trifluormetilo, bencilo, naftilo  
10 o norbornilo; naftilo, bifenililo, piperidinoetilmioduro,  $-R_2Sn(CH_3)_3$  en donde  $R_2$  es polimetileno con 2 a 11 átomos de carbono,  $-R_4SO_2R_5Sn(CH_3)_3$  en donde  $R_4$  es etileno y  $R_5$  se define como anteriormente para  $R_2$ ; y n es un entero de 2 a 10; caracterizado porque comprende hacer reaccionar (1) un haloalquiltrimetilestannano de fórmula:

15



en la que Z es un halógeno elegido entre cloro, bromo y yodo, con (2) un compuesto elegido entre  $AlcSO_2R_1$ ,  $AlcOR_7$  y  $AlcSR_{10}$ , en donde Alc se elige entre sodio, potasio y litio, en presencia de un catalizador de transferencia de fase, a una temperatura de 20 a 120°C, durante 0,5 a 24 horas aproximadamente.

20

2.- Procedimiento para la preparación de compuestos de organoestaño tetrasustituídos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25

Esta Memoria consta de 103 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1966

UNIROYAL INC.

