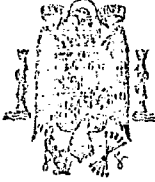


MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

20 SET. 1978

(10) ES	(11) NUMERO 467.414	(12) AT
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 1-3-78	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

Δ1 467.414 781016 C 07 F 7/22

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 773.941	(32) FECHA 3-3-77	(33) PAIS EE.UU.
---	----------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F//A01N	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR NUEVOS COMPUESTOS DE TRI(SEC--ALCOHIL)ESTANO"
--

(71) SOLICITANTE (ES) M&T CHEMICALS INC. M&T Case 1208
---

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 22 Gate House Road, Stamford, Connecticut, Estados Unidos de América
---

(72) INVENTOR (ES) Melvin Hyman Gitlitz
--

(73) TITULAR (ES)
-------------------

(74) REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 68.207)
---

1

FUNDAMENTO DEL INVENTO

Este invento se refiere a un método para reprimir selectivamente insectos empleando una clase especificada de compuestos de triorganocestaño. Los insectos contra los cuales son eficaces los compuestos son responsables de una parte considerable del daño anual a las cosechas agrícolas. Muchos compuestos de tri-n-alcohilestaño, particularmente derivados de tri-n-butilestaño pueden reprimir eficazmente estos insectos en algún grado, sin embargo, estos compuestos no son suficientemente selectivos para las cosechas de las plantas descables, porque aunque puede reprimirse el insecto que ataca a la planta, la planta a la que se aplica el compuesto es matada a menudo o se daña seriamente. Por lo tanto, los compuestos de tri-n-alcohilestaño en los que los radicales de hidrocarburo contienen de 1 a 4 átomos de carbono no pueden emplearse como pesticidas en cosechas agrícolas.

Se ha encontrado ahora que una nueva clase de compuestos de tri(sec-alcohol)estaño reprimen eficazmente insectos que atacan las cosechas agrícolas y sin embargo no dañan seriamente las plantas a los niveles de empleo requeridos para reprimir estos insectos.

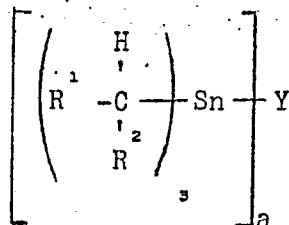
RESUMEN DEL INVENTO

Este invento proporciona un método para reprimir insectos aplicando directamente a los insectos o a los lugares susceptibles de infestación por estos insectos una composición que consiste esencialmente en un vehículo líquido o sólido inerte y una cantidad eficaz como

30

23028

1 insecticida de un compuesto de tri(sec-alcohol)estaño de la fórmula general



5 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan individualmente del grupo que consiste en alcohol de cadena lineal y ramificada que  
10 contiene de 1 a 4 átomos de carbono con la condición de que el número total de átomos de carbono en R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es de 5 a 7, Y se selecciona del grupo que consiste en cloro, bromo, flúor, hidroxilo, cianuro, carbamato, tiocarbama-  
to, ditiocarbamato, nitrato, fenoxi, enolato,

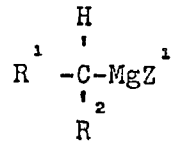
15  $\overset{\text{O}}{\parallel}$  -OCR<sup>3</sup>,  $\overset{\text{O}}{\parallel}$  -OC(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CO-,  $\overset{\text{O}}{\parallel}$  SR<sup>3</sup>, OR<sup>4</sup>, oxígeno, azufre, sulfato y fosfato, en las que R<sup>3</sup> representa alcohol que contiene de 1 a 12 átomos de carbono o fenilo, R<sup>4</sup> es alcohol que  
20 tiene de 1 a 12 átomos de carbono, a representa la valencia de Y y es el número entero 1, 2 ó 3 y n representa un número entero de 1 a 6, inclusive.

#### DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO

25 Los tres grupos de hidrocarburos de los compuestos de triorganoestaño presentes contienen un átomo de carbono secundario que está unido a un átomo de hidrógeno y a dos grupos alcohol, conteniendo cada uno de 1 a 4 átomos de carbono. La valencia restante del átomo de carbono secundario se satisface por un enlace al átomo de estaño.  
30

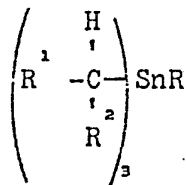
1 Los grupos de sec-alcohilo preferidos incluyen 2-pentilo, 3-pentilo, 2-hexilo, 3-hexilo y 4-metil-2-pentilo.

Los haluros de tri(sec-alcohilo)estaño en los que el halógeno es cloro, bromo o yodo, se preparan haciendo reaccionar al menos tres moles de haluro de sec-alcohol-magnesio correspondiente,



10 por cada mol. de trihaluro de alcohol estaño  $\text{RSnZ}^2$ . El radical alcohilo es lineal y contiene de 1 a 8 átomos de carbono.

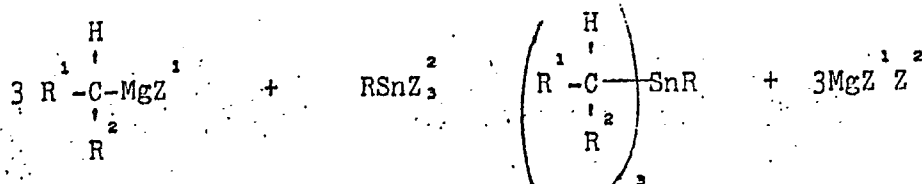
El compuesto de tetraorganoestaño resultante,



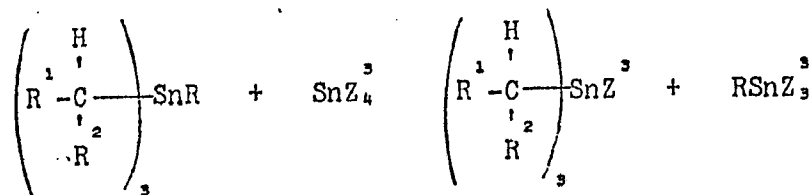
15 en la que R representa el residuo de alcohilo del trihaluro de alcohol estaño antes mencionado, se hace reaccionar con una cantidad equimolar de un haluro estánnico,  $\text{SnZ}^3$ . Durante la reacción el residuo de alcohilo inferior R presente en el compuesto de tetra-  
20 organoestaño se sustituye por un átomo de halógeno del haluro estánnico. Las reacciones implicadas en la formación de los compuestos de triorganoestaño presentes pueden representarse por las dos ecuaciones siguientes en las que  $\text{Z}^1$ ,  $\text{Z}^2$  y  $\text{Z}^3$  se seleccionan individualmente del  
25 grupo que consiste en cloro, bromo y yodo.

30

1

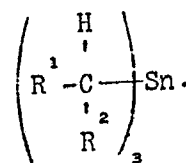


5



El trihaluro de alcoholestaño antes mencionado  $\text{RSnZ}_3^2$  puede a su vez prepararse, haciendo reaccionar el haluro de alcohol correspondiente,  $\text{RZ}^1$ , con un haluro estannoso  $\text{SnZ}_2^1$  como se ha descrito en la patente de EE.UU. 3.340.283, cuyas secciones pertinentes se incorporan en la presente memoria como anterioridad.

Es conocido preparar haluros de tri(alifático lineal)estaño, en los que los grupos orgánicos son idénticos, haciendo reaccionar el compuesto de tetra(alifático lineal)estaño correspondiente con una cantidad equimolar del haluro estannico deseado. Este procedimiento está descrito en un artículo de R.K.Ingham y otros que apareció en el número de Octubre de 1.960 de Chemical Reviews que comienza en la página 485. Este procedimiento no es factible para preparar los compuestos de alcohol secundarios de este invento, debido a la descomposición que ocurre a las temperaturas relativamente elevadas requeridas para efectuar la reacción de redistribución, empleando un compuesto de tetraorganostaño de la fórmula general



30

1 - Sorprendentemente se ha descubierto ahora que uno de los  
cuatro grupos alcoholos secundarios es reemplazado por un  
grupo alcoholo lineal, representado por R en la fórmula  
anterior, el grupo R puede reemplazarse selectivamente por  
un átomo de halógeno de un haluro estánnico. La temperatu  
5 ra requerida para efectuar esta reacción es considerable-  
mente menor que la requerida para hacer reaccionar un com-  
puesto de tetra(sec-alcoholo)estaño. Con ello se evita la  
descomposición indeseable y se obtiene el producto con ren-  
dimientos del 90% o más.

10 La reacción entre el haluro estánnico y el com-  
puesto de tetraorganoestaño asimétrico debe realizarse en  
condiciones anhidras a temperaturas de aproximadamente -25  
a 80°C, preferiblemente de + 25 a 80°C en un disolvente  
de hidrocarburo. Los disolventes preferidos incluyen pen-  
15 tano, hexano, ciclohexano y benceno.

El haluro estánnico se disuelve en un disolven-  
te orgánico y la solución resultante se añade gota a gota a  
una segunda solución que contiene el compuesto de tetraor-  
ganoestaño en el mismo disolvente. La temperatura de la  
20 mezcla de reacción se mantiene preferiblemente por debajo  
de aproximadamente 30°C durante la adición, que requiere  
aproximadamente 1 hora, después de la cual la mezcla se ca-  
lienta a una temperatura de 35 a 80°C. La temperatura em-  
pleada convenientemente es el punto de ebullición de la  
25 mezcla de reacción. Se continua el calentamiento durante  
aproximadamente 15 a 60 minutos para asegurar que se com-  
pleta la reacción. La mezcla de reacción se deja luego en  
friar hasta la temperatura ambiente, y se extrae con una  
30 o más porciones de agua o ácido mineral acuoso. El subpro

1 ducto de la reacción, un trihaluro de monoorganoestaño,  
 $RSnZ_3$ , es soluble en medios acuosos. El producto deseado  
 permanece en la fase orgánica, y se aísla fácilmente sepa-  
 rando por ebullición el disolvente de hidrocarburo. No se  
 requiere generalmente ninguna purificación adicional, sin  
 5 embargo, el producto puede destilarse si se desea. La ca-  
 pa orgánica está libre de cualquier cantidad de agua disuel-  
 ta después de la etapa de extracción. Cualquiera de los  
 agentes deshidratantes químicos convencionales son adecua-  
 dos, siempre que no reaccionen tanto con el haluro de tri-  
 10 organoestaño como con el disolvente de hidrocarburo. Los  
 agentes de secado preferidos incluyen sulfato de magnesio  
 anhidro, sulfato de sodio anhidro y sulfato de calcio anhi-  
 dro.

15 Los haluros de triorganoestaño presentes son lí-  
 quidos a temperatura ambiente. Los haluros pueden conver-  
 tirse fácilmente en otros derivados tal como óxido, aceta-  
 to y sulfato empleando reacciones conocidas. El radical  
 aniónico deseado puede introducirse haciendo reaccionar el  
 haluro de triorganoestaño correspondiente, hidróxido u óxi-  
 20 do de bis(triorganoestaño) con el reactivo indicado en la  
 Tabla siguiente.

DERIVADO DE ORGAÑO ESTAÑO	+ REACTIVO	→ PRODUCTO DESEADO
25 Cloruro, bromuro o yoduro	Acido carboxílico+ acceptor de ácido, por ejemplo piridi- na	carboxilato, por ejemplo acetato.
"	Sal de metal alcali- lino de un ácido carboxílico	"

	DERIVADO DE ORGANIO ESTAÑO	+ REACTIVO	→	PRODUCTO DESEADO
	Cloruro, bromuro o yoduro	Solución acuosa de hidróxido de metal alcalino		Oxido (u hidróxido)
5	"	Alcóxido de metal alcalino o alcohol + aceptor de ácido (por ejemplo una amina)		Alcóxido
	"	Fenóxido de metal alcalino o fenol + aceptor de ácido		Fenóxido
10	"	Fluoruro de potasio o ácido fluorhídrico		fluoruro
	"	Sulfuro de metal al-		Sulfuro calino
	"	Sulfato de metal al		Sulfato calino
15	"	Mercaptano + aceptor de ácido		Mercaptida
	"	Cianato de metal al-		Cianato calino
	"	Tiocianato de metal alcalino		Tiocianato
	"	Tiocarbamato de metal alcalino		Tiocarbamato
20	"	Ditiocarbamato de metal alcalino		Ditiocarbamato
	"	Acido fosfórico o fosfato de metal alcalino		Fosfato
25	"	Dialcohilditiofosfato de metal alcalino		Dialcohilditiofosfato.
	Oxido o hidróxido	Acido carboxílico o anhídrido		Carboxilato
	"	Alcohol (o fenol)		Alcóxido (o fenóxido)
30	"	Acido fluorhídrico		Fluoruro

1	<u>DERIVADO DE ORGANQ</u>	+	<u>REACTIVO</u>	→	<u>PRODUCTO DESEADO</u>
	<u>ESTAÑO</u>				
	Oxido o hidróxido		Acido sulfúrico acuoso diluido (10-25% en peso)		Sulfato
	"		Sulfuro de hidróge no		Sulfuro
5	"		Alcohol o arilmercaptano		Mercaptida
	"		Dióxido de carbono		Carbonato
	Hidróxido		Calor para separar agua		Oxido

10 Las condiciones de reacción tales como los disolventes, temperaturas y tiempos de reacción preferidos para preparar los derivados resumidos en la Tabla anterior se conocen en la técnica y por lo tanto, no requieren una descripción detallada en la presente memoria. Un tratamiento exhaustivo de este asunto junto con numerosas referencias de bibliografía está contenido en un artículo de R.K. Ingham y otros que apareció en el número de Octubre de 15 1.960 de Chemical Reviews (página 459-539). Los derivados antes mencionados pueden ser sólidos o líquidos a temperatura ambiente, dependiendo del tipo de sustituyentes representados por Y.

20 Los compuestos de tri(sec-alcohol)estaño presentes reprimen eficazmente muchos tipos de insectos indeseables cuando se aplican a plantas vivas que son susceptibles de infestación por estos insectos. Los compuestos presentes son particularmente eficaces contra insectos del orden homópteros, incluyendo áfidos, y el estado larval del orden lepidópteros, que incluye oruga de la col, larva de mariposa nocturna y la larva del gusano de maíz. Al-

1 algunos de los compuestos reprimen eficazmente el ácaro arácn  
nido de dos manchas (*Tetranychus bimaculatus*). Una única  
aplicación de estos compuestos a plantas vivas u otros sus  
tratos puede proporcionar una represión residual y amplia  
de muchas variedades de insectos durante un período de tiem  
5 po considerable, cuya duración depende en cierto grado de  
las influencias mecánicas y biológicas, incluyendo el tiem  
po atmosférico. Las formulaciones que contienen los com  
puestos de organoestaño presentes pueden aplicarse directa  
mente al insecto que ha de ser reprimido.

10 Al preparar las composiciones para aplicación a  
plantas el compuesto de organoestaño se aumenta o modifica  
a menudo combinándolo con uno o más aditivos o coadyuvan  
tes pesticidas comunmente empleados que incluyen disolven  
tes orgánicos, agua u otros vehículos líquidos, tensioacti  
15 vos, para ayudar en la dispersión o emulsificación del com  
puesto de organoestaño o vehículos sólidos en partículas y  
finamente triturados o divididos. Dependiendo de la concen  
tración del compuesto de triorganoestaño en estas composi  
ciones, pueden emplearse bien sin dilución adicional o como  
20 concentrados líquidos que se diluyen subsiguientemente con  
uno o más líquidos inertes adicionales para producir las  
composiciones de tratamiento últimas. En las composiciones  
empleadas como concentrados, el compuesto de triorganoesta  
ño puede estar presente a concentraciones de aproximadamen  
25 te 5 a aproximadamente 98% en peso. También pueden añadir  
se otros agentes biológicamente activos que son químicamen  
te compatibles con los compuestos de triorganoestaño pre  
sentes.

30 La concentración eficaz óptima de los compuestos

1 de estaño para ser empleada como tóxica en una composición  
depende de si el insecto está en contacto con el tóxico o  
lo ingiere. El peso real del compuesto que constituye una  
dosis eficaz depende principalmente de la susceptibilidad  
5 de un insecto particular a un compuesto de triorganoesta-  
ño dado. Para reprimir la oruga de la col (*Trichoplusia ni*),  
se obtienen buenos resultados con composiciones líquidas o  
en polvo que contienen tan poco como 25 partes por millón  
en peso de tóxico. Las composiciones que contienen hasta  
10 90% en peso de tóxico pueden emplearse para tratar una zo-  
na muy infestada.

En la preparación de las composiciones en polvo,  
el compuesto de organoestaño puede mezclarse con muchos  
vehículos sólidos finamente divididos comúnmente empleados  
tales como tierra de batán, atapulgita, bentonita, pirofi-  
15 lita, vermiculita, tierra de diatomeas, talco, tiza, yeso  
y serrín. El vehículo, generalmente en forma finamente di-  
vidida, se tritura o mezcla con el tóxico o humedece con  
una dispersión del tóxico en un líquido volátil. Dependien-  
do de las proporciones relativas de tóxico y vehículo, es-  
20 tas composiciones pueden emplearse como concentrados que  
se diluyen subsiguientemente con un vehículo sólido adicio-  
nal para obtener la cantidad deseada de ingrediente activo.  
Alternativamente, dichas composiciones en polvo concentra-  
das pueden emplearse en combinación con varios tensioacti-  
25 vos aniónicos, catiónicos o no iónicos conocidos como agen-  
tes emulsificantes o dispersantes para formar concentrados  
para pulverización. Dichos concentrados se dispersan fácil-  
mente en vehículos líquidos para formar composiciones para  
pulverización o formulaciones líquidas que contienen los

30

23028

1 tóxicos en cualquier cantidad deseada. La elección y con-  
centración del tensioactivo se determinan por la capacidad  
del material para facilitar la dispersión del concentrado  
en el vehículo líquido produciendo la composición líquida  
deseada. Los vehículos líquidos adecuados incluyen agua,  
5 metanol, etanol, isopropanol, metiletilcetona, acetona,  
cloruro de metileno, clorobenceno, tolueno, xileno y des-  
tilados del petróleo. Entre los destilados del petróleo  
preferidos, están los que hierven por debajo de 204°C a  
la presión atmosférica y que tienen un punto de inflama-  
10 ción por encima de alrededor de 27°C.

Las composiciones líquidas pueden también prepa-  
rarse disolviendo uno de los compuestos de triorganoestaño  
presentes en una mezcla que contiene un líquido orgánico  
inmiscible en agua y un agente dispersante tensioactivo.  
15 El concentrado emulsificable resultante se diluye además  
con agua y un aceite para formar mezclas para pulveriza-  
ción en forma de emulsiones de aceite en agua. En dichas  
composiciones, el vehículo comprende una emulsión acuosa,  
es decir, una mezcla de un disolvente inmiscible en agua,  
20 agente emulsificante y agua. Los agentes dispersantes pre-  
feridos para estas composiciones son solubles en aceite e  
incluyen los productos de condensación de óxidos de alco-  
hileno con fenoles y ácidos orgánicos e inorgánicos, deri-  
vados de polioxietileno de ésteres de sorbitán, alcohol  
25 arilsulfonatos, éteres-alcoholes complejos, jabones de  
caoba y similares. Los líquidos orgánicos adecuados para  
emplearse en las composiciones incluyen destilados de pe-  
tróleo, hexanol, halohidrocarburos líquidos, y aceites or-  
gánicos sintéticos. Los agentes dispersantes tensioacti-  
30

1 - vos se emplean generalmente en las dispersiones líquidas  
 y emulsiones acuosas en la cantidad de aproximadamente 1  
 a aproximadamente 20% en peso del peso combinado del agente  
 dispersante y el tóxico activo.

5 Cuando se trabaja de acuerdo con el presente in  
 vento, el compuesto de organoestaño o una composición que  
 contiene el compuesto puede aplicarse directamente sobre  
 el insecto indeseable o en el lugar que ha de protegerse,  
 particularmente plantas y árboles. La aplicación al follaje  
 de las plantas se lleva a cabo convenientemente empleando  
 10 do pulverizadores mecánicos, nebulizadores de ráfagas y  
 pulverizadores de nebulización. Cuando se emplean de esta  
 forma las composiciones no deben contener ninguna cantidad  
 significativa de diluyentes fitotóxicos. En operaciones a  
 gran escala, los polvos o las pulverizaciones de bajo vo-  
 15 lumen pueden aplicarse desde un avión.

Los ejemplos siguientes representan las realiza-  
 ciones preferidas de los compuestos presentes y su empleo  
 como insecticidas, y no intentan limitar el alcance de las  
 reivindicaciones que se acompañan. Todas las partes y por-  
 20 centajes son en peso a menos que se especifique otra cosa.

-----  
 -  
 -  
 25 -  
 -  
 -  
 -  
 -  
 -  
 30 -----

1

EJEMPLOS

EJEMPLO 1 -- Preparación de cloruro de tri(3-pentil)estaño

A. Preparación de metil-tri(3-pentil)estaño

5 A 16 g (0,66 átomo-gramo) de virutas de magnesio mantenidas a una temperatura de 25°C bajo una atmósfera de nitrógeno se añadió una porción de 25 cc de una solución que contenía 99,7 g (0,66 moles) de 3-bromopentano disuelto en 300 cc de tetrahidrofurano anhidro. La reacción se inició empleando unas cuantas gotas de dibromuro de etileno. La parte restante de la solución de 3-bromopentano se añadió gradualmente durante un período de una hora mientras se calentaba la mezcla de reacción hasta el punto de ebullición. Se continuó el calentamiento durante una hora más. La mezcla de reacción se dejó luego enfriar a la temperatura ambiente, en cuyo punto parecía que todo el magnesio había reaccionado. La solución resultante contenía 0,6 moles de bromuro de 3-pentil-magnesio, y se añadió gota a gota a una solución agitada de tricloruro de metilestaño (49 g, 0,2 mol) disuelto en 50 cc de benceno anhidro. La adición requirió 0,5 horas y se realizó bajo una atmósfera de nitrógeno. Durante la adición la temperatura de la mezcla de reacción subió a 71°C. Después de completarse la adición la mezcla de reacción se calentó hasta el punto de ebullición durante una hora, y a continuación se dejó enfriar a la temperatura ambiente. A la mezcla resultante se añadió una solución que contenía 250 cc de agua y 15 cc de ácido sulfúrico concentrado durante un período de 5 minutos. Se separó la fase acuosa y el residuo se separó combinando la fase orgánica con una parte de sulfato de mag-

10

15

20

25

30

1 nesio anhidro, que se separó subsiguientemente por filtra-  
ción. Se evaporó el disolvente a presión reducida propor-  
cionando 58,8 g (rendimiento del 85%) de un líquido amari-  
llo que presentaba un índice de refracción ( $n_D^{25}$ ) de 1,4954.  
Este producto se extrajo dos veces con metanol y se desti-  
5 ló a presión reducida. Se aisló la fracción que hervía des-  
de 81 a 87°C a una presión de 0,15 mm y que presentaba un  
índice de refracción ( $n_D^{22}$ ) de 1,4920. El análisis por cro-  
matografía en fase vapor indicó que el producto era 95,7%  
puro.

10 B. Escisión de metil-tri(3-pentil)estaño en clo-  
ruro de tri(3-pentil)estaño.

Una porción de 20,8 g (0,06 mol) del metil-tri(3-  
-pentil)estaño preparado como se ha descrito en la parte A  
de este Ejemplo se disolvió en 50 cc de pentano. A esta so-  
15 lución se añadió una solución que contenía 15,6 g (0,06  
mol) de cloruro estannico y 50 cc de pentano. La adición  
requirió 20 minutos, después de lo cual se calentó la mez-  
cla resultante hasta el punto de ebullición (40°C) durante  
45 minutos y después se dejó enfriar hasta la temperatura  
20 ambiente. Una solución obtenida combinando 2 cc de ácido  
clorhídrico acuoso 12N y 200 cc de agua se añadió luego a  
la mezcla de reacción con agitación vigorosa tanto duran-  
te la adición como durante tres minutos después. Se aisló  
la capa orgánica del líquido en dos fases resultantes y se  
25 combinó con una solución acuosa de ácido clorhídrico prepa-  
rado como se ha descrito antes. Se aisló de nuevo la capa  
orgánica y se separó de ella el agua empleando una canti-  
dad de sulfato de magnesio anhidro. Se evaporó luego el  
pentano a presión reducida proporcionando 21,6 g de un lí-

30

23028

1 quido amarillo que presentaba un índice de refracción ( $n_D^{25}$ )  
de 1,5060. En el análisis se encontró que el producto con-  
tenía 32,04% de estaño y 9,42% de cloro. Los valores cal-  
culados para cloruro de tri(3-pentil)estaño son 32,29% de  
estaño y 9,64% de cloro.

5 Se preparó el óxido de bis[tri(3-pentil)estaño]  
añadiendo una solución del cloruro correspondiente (37,4 g  
del cloruro en 100 cc de una solución que contenía volúme-  
nes iguales de metanol y etanol) a una solución que conte-  
nía 16,0 g de hidróxido de sodio, 50 cc de agua y 50 cc de  
10 metanol. La adición fue gradual y requirió 15 minutos. La  
solución turbia resultante se calentó hasta el punto de  
ebullición durante 15 minutos, después de lo cual se dejó  
enfriar a la temperatura ambiente. Se añadió una porción  
de 400 cc de agua seguido por 300 cc de éter dietílico  
15 mientras la mezcla se agitaba vigorosamente. La capa eté-  
rea del líquido en dos fases resultante se libró del agua  
empleando sulfato de magnesio anhidro, después de lo cual  
se separó el agente de secado y se evaporó el éter calen-  
tando la mezcla a presión reducida. El líquido amarillo re-  
20 sidual pesaba 34,9 g y se encontró que contenía 34,62% de  
estaño y nada de cloro. El óxido de bis[tri(3-pentil)es-  
taño] puro contiene 34,95% de estaño. El análisis por valo-  
ración potenciométrico indicó que el óxido era de una pure-  
za del 93,4%.

25 Ejemplo 2 - Preparación de cloruros y óxidos de tri(2-pen-  
til)estaño, tri(3-hexil)estaño y tris(4-metil-  
-2-pentil)estaño.

Cada uno de los compuestos del epígrafe se pre-  
paró a partir de un compuesto de metil-tri(sec-alcohol)es



TABLA I

Preparación de compuestos de tetraorganoestaño

<u>Producto</u>	<u>Reactivo de Grignard</u>	<u>Moles MeSnCl<sub>3</sub></u> (g.)	<u>Peso del producto</u>
Metiltri(2-pentil)estaño	2-pentil. MgBr	1	68,9 g. *
Metiltri(3-hexil)estaño	3-hexil. MgBr	1	69,8 g. *
Metiltri(4-metil-2-pentil)estaño	4-metil-2-pentil. MgBr	1	73,3 g. *

\* Después de destilación

TABLA II

Propiedades de los compuestos de tetraorganoestaño

<u>Compuesto Intermedio</u>	<u>Encontrado</u>	<u>Teórico</u>	<u>Ensayo</u>	<u>P. de eb. aprox. Presión</u>	<u>nd</u>		
<u>% Sn</u>	<u>% Cl</u>	<u>% Sn</u>	<u>% Cl VPC %</u>	<u>(mm. de Hg)</u>			
Metiltri-(2-pentil)estaño	34,28	0,12	34,19	0,0	96,2	aprox. 88-92 a 0,07	1,4835 a 21°C.
Metiltri(3-hexil)estaño	30,25	0,65	30,50	0,0	93,6	aprox. 107-114 a 0,4	aprox. 1,4904 a 19°C.
Metiltri(4-metil-2-pentil)estaño	29,28	0,11	30,50	0,0	95,1	aprox. 103-107 a 0,15	aprox. 1,4765 a 26°C.

30

25

20

15

10

5

1

TABLA III

## Preparación de los cloruros de tri(sec-alcohol)estaño

Producto final	Intermedio	Peso de SnCl <sub>4</sub> (g.)	Peso del Producto
Cloruro de tri(2-pentil)es- taño	Metiltri(2-pentil)es- taño	20,8	21,4 g.
Cloruro de tri(3-hexil)es- taño	Metiltri(3-hexil)esta- ño	68,1	70,6 g.
Cloruro de tri(4-metil- -2-pentil)estaño	Metiltri(4-metil-2- -pentil)estaño	71,6	74,6 g.

TABLA 4

## Propiedades de los cloruros de tri(sec-alcohol)estaño

Cloruro de tri(sec-alcohol)estaño	Encontrado		Teórico		Ensayo VPO %	n <sub>D</sub>
	% Sn	% Cl	% Sn	% Cl		
Cloruro de tri(2-pentil)estaño	32,34	9,28	32,29	9,65	95,6	1,4956 aprox. a 25°C.
Cloruro de tri(3-hexil)estaño	28,94	8,67	28,98	8,65	95,9	1,5005 aprox. a 21°C.
Cloruro de tri(4-metil- -2-pentil)estaño	29,02	8,70	28,97	8,65	94,2	1,4900 aprox. a 23°C.

Los cloruros de organoestaño mostrados en la Tabla 4 se convirtieron en derivados de bis-óxido de forma esencialmente similar a la descrita antes para el óxido de bis(tri-3-pentil)estaño. Las propiedades de estos materiales se muestran en la Tabla 5 siguiente.

TABLA 5

Propiedades de los óxidos de bis/tri(sec-alcohol)estaño

<u>Producto</u>	<u>Encontrado</u>		<u>Teórico</u>		<u>Ensayo*</u>	
	<u>% Sn</u>	<u>% Cl</u>	<u>% Sn</u>	<u>% Cl</u>	<u>%</u>	<u>n<sub>D</sub></u>
Oxido de bis/tri(2-pentil)estaño	34,58	0	34,95	0	99,6	1,5000 aprox. a 21°C.
Oxido de bis/tri(3-hexil)estaño	30,90	0,01	31,06	0	99,5	1,5028 aprox. a 22°C.
Oxido de bis/tri(4-metil-2-pentil)estaño	30,89	0	31,06	0	100	1,4914 aprox. a 22°C.

\* Por valoración potenciométrica.

1 EFECTO 3 - Actividad biológica de los compuestos de  
tri(sec-alcohol)estaño.

La eficacia de cinco de los compuestos descritos  
en los ejemplos anteriores reprimiendo un número de insectos  
indeseables se evaluó empleando uno o más de los procedimientos  
5 de ensayo resumidos a continuación.

#### PROCEDIMIENTOS DE ENSAYO

A. El insecto se coloca en una dispersión acuosa que contiene una concentración especificada del compuesto  
10 de organoestaño. El tiempo de contacto es 2 segundos. Luego las larvas se pusieron aparte durante 6 días, en cuyo momento se observó el porcentaje de mortalidad.

B. Una planta de judía se pulveriza con una dispersión acuosa que contiene una concentración especificada  
15 de compuesto de organoestaño. El insecto de ensayo se coloca sobre el follaje tratado y permanece sin alterar durante 3 días, en cuyo momento se observa el porcentaje de mortalidad.

C. Una planta de judía infestada con el insecto  
20 se pulveriza y permanece sin alterar durante tres días, en cuyo momento se observa el porcentaje de mortalidad.

D. Cinco larvas del gusano de maíz en el tercer  
instar se colocan en placas Petri que contienen una capa  
de dieta semi-sintética. Estas larvas se pulverizan con  
25 3 cc de una solución o suspensión que contiene 400 partes por millón (ppm) del producto químico. La pulverización se realiza a una distancia de 38 cm empleando una boquilla de  
Spraying Systems Company del tipo 40100-120. Después de la  
30 pulverización, la tapa del disco Petri se sustituye por una

1 - tapa de cervecero de fibra para permitir un intercambio de aire limitado. Se lleva un recuento de la mortalidad después de un período de mantenimiento de hasta tres días.

5 Las concentraciones del compuesto activo en las Tablas siguientes se expresan en partes por millón (ppm) de dispersión total.

TABLA 6

Actividad frente a la oruga de la col (Trichoplusia ni)

	<u>Compuesto</u>	<u>Procedi miento</u>	<u>% de mortalidad apro- ximado x ppm de com- puesto</u>	
			x=400	100
10	Cloruro de tri(3-hexil) estaño	A	100	80
		B	100	100
	Oxido de bis/tri(3-pentil) estaño	A	100	100
		B	100	100
15	Oxido de bis/tri(2-pentil) estaño	A	100	100
		B	100	0
	Oxido de bis/tri(4-metil- -2-pentil)estaño	A	100	100
		B	100	100
20	Oxido de bis/tri(3-hexil) estaño	A	100	100
		B	100	100
25				
30				

TABLA 7

1

Actividad frente a los áfidos empleando el procedimiento C

<u>Compuesto</u>	<u>% de mortalidad aproximado x 100 ppm de compuesto</u>
Cloruro de tri(3-hexil)estaño	100
Oxido de bis/tri(3-pentil)estaño	100
Oxido de bis/tri(4-metil-2-pentil)estaño	100
Oxido de bis/tri(3-hexil)estaño	100

5

TABLA 8

10

Actividad frente a la larva del gusano de maíz (Heliothis zea)Empleando el procedimiento D

<u>Compuesto</u>	<u>% de mortalidad 400 ppm del compuesto</u>
Cloruro de tri(3-hexil)estaño	80
Oxido de bis/tri(3-pentil)estaño	80
Oxido de bis/tri(2-pentil)estaño	60
Oxido de bis/tri(4-metil-2-pentil)estaño	60
Oxido de bis/tri(3-hexil)estaño	100

20

25

23028 30

1

TABLA 9

Actividad frente al ácaro arácnido de dos manchas  
Empleando el procedimiento C con hidróxido de triciclo-  
hexilestano como un testigo A.

5

<u>Compuesto</u>	<u>% de mortalidad</u> <u>cantidad (ppm de compues-</u> <u>to)</u>					
	<u>400</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>50</u>	<u>25</u>	<u>12,5</u>
Oxido de bis[tri(3-pentil)estano]	99	99	96	95	94	38
Hidróxido de triciclohexil-estano	100	100	99	98	55	0

10

Los datos anteriores demuestran que a concentra-  
ciones por debajo de 50 partes por millón los compuestos  
presentes son superiores al hidróxido de triciclohexil-  
estano, que es un acaricida comercial. A un nivel de 25 par-  
tes por millón el óxido de bis[tri(3-pentil)estano] es ca-  
si dos veces tal eficaz como el testigo. En términos prác-  
ticos, esto significa que se requiere menos de los compues-  
tos presentes para reprimir eficazmente los ácaros arácnidos  
con respecto a los compuestos de triorganoestano dis-  
ponibles comercialmente presentes.

15

20

25

30

1

REIVINDICACIONES

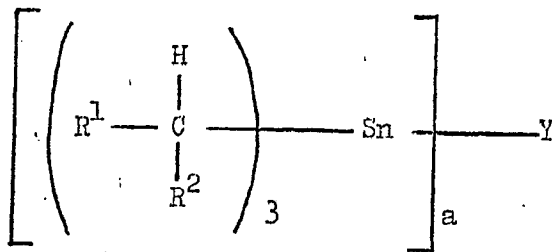
5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para preparar nuevos compuestos de tri(sec-alcohol)estaño de la fórmula general:

15



20

en donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son individualmente seleccionados del grupo que consiste en un alcohol de cadena lineal y ramificada que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, con la condición de que el número total de átomos de carbono en  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  es de 5 a 7, Y se selecciona del grupo que consiste en cloro, bromo, flúor, hidroxilo, cianuro, carbamato,

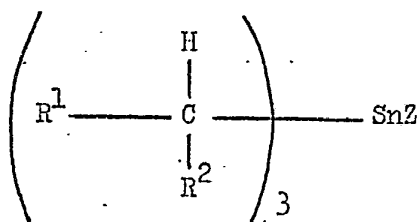
25

tiocarbamato, ditiocarbamato, nitrato, fenoxi,  $-\text{OCR}^3$ ,  
 $-\text{OC}(\text{CH}_2)_n\text{CO}-$ ,  $\text{SR}^3$ ,  $\text{OR}^4$ , oxígeno, azufre, sulfato y fosfato, en donde  $\text{R}^3$  representa un grupo alcohol que contiene de 1 a 12 átomos de carbono o fenilo,  $\text{R}^4$  es alcohol que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, a representa la valencia de Y y se selecciona de los números enteros 1, 2 y 3 y n re-

30

130378

1 presenta un número entero de 1 a 6, inclusive, en el que  
 dicho procedimiento comprende las etapas de hacer reaccio-  
 nar a una temperatura de 25 a + 80°C, en un disolvente hi-  
 drocarbonado un compuesto de tetraorganoestaño de la fór-  
 mula general:



10 si se desea, para formar el fluoruro correspondiente por  
 reacción con fluoruro de potasio o ácido fluorhídrico, o  
 vía el óxido o el hidróxido por reacción con ácido fluor-  
 hídrico; (a) el correspondiente hidróxido por reacción con  
 un hidróxido de metal alcalino acuoso; (b) el correspondien-  
 15 te carboxilato por reacción con un ácido carboxílico en  
 presencia de un aceptor de ácido o con una sal de metal  
 alcalino de un ácido carboxílico, o vía el óxido o el hi-  
 dróxido por reacción con un ácido carboxílico o un anhítri-  
 do; (c) el correspondiente fenóxido por reacción con un  
 20 fenóxido de metal alcalino o con fenol en presencia de un  
 aceptor de ácido, o vía el óxido o el hidróxido por reac-  
 ción con fenol; (d) el correspondiente alcóxido por reac-  
 ción con un alcóxido de metal alcalino o con un alcohol en  
 presencia de un aceptor de ácido; o vía el óxido o hidróxi-  
 25 do por reacción con un alcohol; (e) la correspondiente mer-  
 captida por reacción con un alcoholmercaptano en presencia  
 de un aceptor de ácido, o vía el óxido o hidróxido por reac-  
 ción con un alcoholmercaptano; (f) el correspondiente óxido  
 por reacción con un hidróxido de metal alcalino alcohólico;  
 30 (g) el correspondiente sulfuro por reacción con un sulfuro

1 de metal alcalino, o vía el óxido o el hidróxido por reac-  
ción con sulfuro de hidrógeno; (h) el correspondiente sul-  
fato por reacción con sulfato de metal alcalino, o vía al  
óxido o hidróxido por reacción con ácido sulfúrico acuoso;  
5 (i) el correspondiente cianato, tiocianato, tiocarbamato o  
ditiocarbamato por reacción con un cianato, tiocianato,  
tiocarbamato o ditiocarbamato de metal alcalino o (j) el  
correspondiente fosfato por reacción con ácido fosfórico  
y en presencia de un aceptor de ácido o con un fosfato de  
10 metal alcalino.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 1ª, en el que  $R^1$  es metilo o etilo y  $R^2$  es etilo,  
n-propilo o iso-propilo.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-  
15 dicación 1ª, en el que dicho compuesto se selecciona del  
grupo que consiste en cloruro de tri(3-hexil)estaño, óxido  
de bis[tri(3-pentil)estaño], óxido de bis[tri(2-pentil)es-  
taño], óxido de bis[tri(4-metil-2-pentil)estaño] y óxido  
de bis [tri(3-hexil)estaño].

20 4ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR NUEVOS COM-  
PUESTOS DE TRI(SEC-ALCOHIL)ESTAÑO".

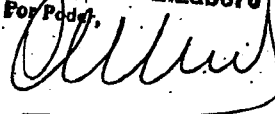
Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 29 MAR 1978

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder.



30

130378

VAL