

259353
BREVET DE INVENCIÓN
SC.1783/1861



259353

Memoria Descriptiva

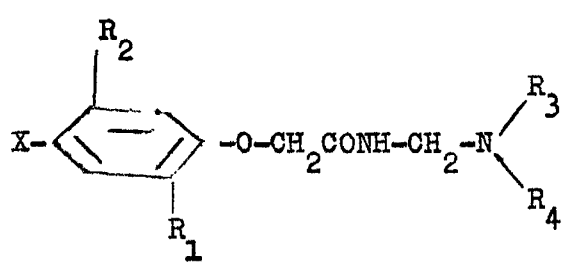
sobre:

"Procedimiento de preparación de nuevos derivados del ácido fenoxiacético".

Solicitante:

SOCIETE DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC, entidad francesa, domiciliada en 21, rue Jean-Goujon, PARIS, Francia.

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de nuevos derivados del ácido fenoxiacético, de la fórmula general



259353



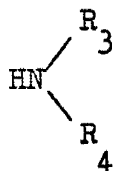
- 2 -

sus sales, sus derivados amonio cuaternario, sus empleos y las composiciones que los encierran.

5. En la fórmula que precede, X representa un átomo de halogeno, R_1 y R_2 idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o de halógeno o radicales formilo, alcoholos, hidroxialcoholos o alcoximetilos inferiores, es decir, cuya cadena hidrocarbonada cuenta a todo más 3 átomos de carbono, por último, R_3 y R_4 , idénticos o diferentes, representan unos radicales alcoholos inferiores o bien forman
10. con el átomo de nitrógeno un radical heterocíclico tal como: piperidino, morfolino, pirrolidino....

Estos nuevos derivados pueden obtenerse según la invención por condensación del formol y de una amina secundaria de la fórmula

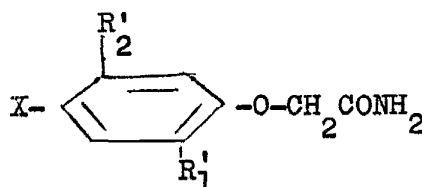
15.



sobre un fenoxiacetamido sustituido sobre el núcleo de

20. fórmula

25.



en la que X es un átomo de halógeno, R'_2 y R'_1 átomos o radicales idénticos a R_1 y R_2 , ó pudiendo transformarse fácilmente en estos átomos o radicales.

30.

Para efectuar esta condensación, se calientan

259353



- 3 -

los reactivos a una temperatura comprendida entre 30 y 150°, de preferencia en medio acuoso u orgánico tal como, por ejemplo, etanol, tolueno, tetrahidrofurano.

5. Los nuevos derivados así obtenidos, pueden transformarse en sales de adición con los ácidos y en derivados de amonio cuaternario por los métodos habituales.

Los nuevos derivados del ácido fenoxiacético presentan propiedades interesantes como herbicidas.

10. Se pueden emplear estos derivados en cualesquiera formas físicas utilizables para la aplicación de sustancias de acción herbicida. Se les emplea habitualmente en mezcla con un diluyente por lo menos. Por ejemplo, se les puede aplicar en forma de soluciones acuosas o de emulsiones;
15. para el empleo bajo una u otra de estas formas líquidas, se utilizan por lo general, productos humectantes dispersantes o emulsionantes del tipo iónico o no iónico, siendo, sin embargo preferibles los compuestos no iónicos, en razón de su insensibilidad hacia los electrolitos. Las soluciones acuosas pueden prepararse en el momento de su empleo, por
20. disolución de los productos del invento, que pueden presentarse en forma de concentrados sólidos o líquidos. Las emulsiones para aplicaciones pueden obtenerse por dilución de emulsiones comerciales concentradas o por dilución de concentrados emulsionables. Estos últimos, pueden, a su vez,
25. obtenerse por disolución del producto activo en el agente de dispersión mezclado eventualmente con un disolvente orgánico compatible con él y con las aplicaciones previstas.

30. Para la preparación de los polvos, se pueden utilizar, como soporte: agentes de dispersión inertes, minerales u orgánicos, tales como caliza, caolín,

25 353



- 4 -

talco, magnesia calcinada, kieselguhr, fosfato tricálcico, sulfato de sodio, polvo de corcho, etc. La mezcla puede prepararse mediante trituración de la substancia activa con el soporte inerte, pero también se puede impregnar el soporte con una solución en un disolvente volátil que se retira ulteriormente.

Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, ilustran la presente invención.

EJEMPLO 1.

10. A 46,4 g. de cloro-4 fenoxiacetamida se añaden 42 cm³ de una solución acuosa 7,1 N de dimetilamina y 28 g. de una solución acuosa de formol a 325 g/litro. Se calienta a 70° durante 6 horas. La masa reaccional se vierte en un mortero donde se efectúa la cristalización. Después de separación del sólido y recristalización en éter de petróleo, se obtienen 41,5 g. de N (dimetilaminometil) cloro-4 fenoxiacetamida que funde a 68°.

EJEMPLO 2.

20. Se opera como en el ejemplo 1, pero reemplazando la dimetilamina por 32,1 cm³ de una solución acuosa 10 N de dietilamina. Después de recristalización en éter de petróleo, se obtienen 64,7 g. de N (dietilaminometil) cloro-4 fenoxiacetamida que funde a 66°.

EJEMPLO 3.

25. A una suspensión de 55 g. de dicloro-2,4 fenoxiacetamida en 30,25 g. de una solución acuosa de dimetilamina (a 371,5 g. de dimetilamina en 1.000 g. de solución) se añaden poco a poco 27,5 cm³ de una solución acuosa de formol, a 272 g/litro agitando vivamente. Después se calienta a 70° durante 5 horas. En el curso del enfriamiento se cristaliza
- 30.

259353



- 5 -

un sólido. Se le seca, después se le extrae en frío con 330 cm³ de benceno. Se separa el insoluble por filtración. El filtrante, después de tratamiento al negro decolorante, se evapora y el residuo obtenido que pesa 62 g. funde a 88°. Por recristalización en el ciclohexano, se obtiene un producto que funde a 89-90°. El análisis de este producto demuestra que se trata del N(dimetilaminometil)-dicloro-2,4 fenoxiacetamida.

5.

EJEMPLO 4.

10.

A una suspensión de 110 g. de dicloro-2,4 fenoxiacetamida en 100 cm³ de agua se añaden 43,6 g. de dietilamina y 56 cm³ de una solución acuosa de formol a 30%. Después de 6 horas de calentamiento, la mezcla reaccional se extrae con 500 cm³ de benceno. Después de tratamiento con negro descolorante y evaporación del disolvente, queda un residuo sólido (150 g.).

15.

Por recristalización de este último en el ciclohexano, se obtienen 123 g. de N (dietilaminometil) dicloro-2,4 fenoxiacetamida que funde a 75°.

20.

EJEMPLO 5.

A una suspensión de 55 g. de dicloro-2,4 fenoxiacetamida en 100 cm³ de agua, se añaden 30,3 g. de di-n-propilamina y 28,3 cm³ de una solución de formol a 30% y se calienta durante 10 horas a 70°. Después de tratamiento como en el ejemplo 4 y cristalización en el benceno, se obtienen 64 g. de N (di-n-propilaminometil) dicloro-2,4 fenoxiacetamida que funde a 68°.

25.

EJEMPLO 6.

A una suspensión de 55 g. de dicloro-2,4 fenoxiacetamida en 100 cm³ de agua se añaden 21,3 g. de

30.

259353
- 6 -



pirrolidina y 28,3 cm³ de formol en solución acuosa a 30%.

Se calienta después durante 6 horas a 70°.

El precipitado formado se extrae con 400 cm³ de benceno.

5. Después de secado en sulfato de sodio y evaporación del benceno, se obtienen 72 g. de N (pirrolidinometil) dicloro-2,4 fenoxiacetamida que, después de recristalización en el benceno, funde a 89-90°.

EJEMPLO 7.

10. Se opera como en el ejemplo 5, pero reemplazando los 30,3 g. de di-n-propilamina por 26,1 g. de morfolina.

Se obtienen finalmente 70 g. de N (morfolinometil) dicloro-2,4 fenoxiacetamida que funde a 100°.

EJEMPLO 8.

15. A 100 g. de metil-2 cloro-4 fenoxiacetamida se añaden 70 cm³ de una solución acuosa 7,1 N de dimetilamina después 46,2 cm³ de una solución acuosa de formol a 325 g/litro. Después de 8 horas de calentamiento a 70°, se obtienen tratando como en el ejemplo 4, 132,5 g.
20. de N (dimetilaminometil) metil-2 cloro-4 fenoxiacetamida que funde a 50°. Por recristalización en una mezcla benceno-éter de petróleo (1 + 1), se obtienen 91,4 g. del producto buscado que funde a 66°.

EJEMPLO 9.

25. A una suspensión de 50 g. de metil-2 cloro-4 fenoxiacetamida en 32,1 cm³ de una solución acuosa de dietilamina 10 N se añaden 28 cm³ de una solución acuosa de formol a 325 g/litro. Después de tratamiento como se ha indicado en el ejemplo 6, se obtienen 69,5 g. de
30. producto bruto que, después de recristalización en éter



25-353

- 7 -

de petroleo, dá 49,3 g. de N (dietilaminometil) metil-2 cloro-4 fenoxiacetamida que funde a 68° 5.

EJEMPLO 10.

5. A una suspensión de 100 g. de metil-2 cloro-4 fenoxiacetamida en 60 cm³ de agua, se añaden 56 cm³ de formol en forma de una solución acuosa a 325 g/litro y 60,6 g. de di-n-propilamina y se pone a reflujo durante 8 horas. Después de tratamiento como se indica en el ejemplo 4 y recristalización en éter de petroleo, se obtienen 132 g. de N (di-n-propilaminometil) metil-2 cloro-4 fenoxiacetamida que funde a 75°.

EJEMPLO 11.

15. A una solución de 11 g. de N (dimetilaminometil) cloro-4 fenoxiacetamida en 50 cm³ de acetona, se añaden 6,8 g. de ioduro de metilo y se deja reposar una noche. Después de separación de disolvente por filtración, se obtienen 11,5 g. de iodometilato de N (dimetilaminometil) cloro-4-fenoxiacetamida que funde a 220°.

EJEMPLO 12.

20. A una solución de 18,3 g. de N (dimetilaminometil)-dicloro-2,4 fenoxiacetamida en 80 cm³ de acetona, se añaden 8,7 g. de sulfato de metilo. Se agita durante 2 horas, se forman 21,7 g. de un precipitado blanco que funde a 159-160°. Se puede recristalizar en alcohol etílico. El análisis del producto demuestra que se trata del metilsulfato de dicloro-2,4 fenoxiacetamidometil trimetilamonio.

EJEMPLO 13.

30. A una solución de 18,3 g. de N (dimetilaminometil) dicloro-2,4 fenoxiacetamida en 80 cm³ de acetona, se añaden 10 g. de ioduro de metilo y se deja agitar durante 2 horas.



El precipitado obtenido se separa por filtración, después de secado funde a 215^o y pesa 24 g. Este producto cristaliza en alcohol etílico. El análisis demuestra que se trata del ioduro de dicloro-2,4 fenoxiacetamidometil trimetilamonio.

5. EJEMPLO 14.

A una solución de 10 g. de N (dimetilaminometil) metil-2 cloro-4 fenoxiacetamida en 45 cm³ de acetona, se añaden 5,2 g. de sulfato de metilo. Se separa por filtración el sólido que se precipita y se obtienen 10,5 g. de metil-sulfato de metil-2 cloro-4 fenoxiacetamidometiltrimetilamonio que funde a 153^o.

10.

EJEMPLO 15.

Se disuelven 50 g. del producto preparado en el ejemplo 3 en 250 cm³ de xileno y se le añaden 20 g. de un producto de condensación de óxido de etileno y de octilfenol a razón de 10 moléculas de óxido de etileno por molécula de octilfenol. La solución así obtenida se diluye en 100 litros de agua. La emulsión así preparada se utiliza para destruir las malas hierbas en los cultivos de trigo o de cereales.

15.

20.

EJEMPLO 16.

A 250 g. de N (dietilaminometil) metil-2 cloro-4 fenoxiacetamida se añaden 125 g. de un producto de condensación de 10 moléculas de óxido de etileno por una molécula de octilfenol y se completa a un litro con anisole. La solución obtenida se utiliza para quitar la hierba de los cereales después de dilución en agua.

25.

EJEMPLO 17.

Se opera como en el ejemplo 16, pero reemplazando los 250 g. de N (dietilaminometil) metil-2 cloro-4

30.



fenoxiacetamida por el mismo peso de N (dietilaminometil) dicloro-2,4 fenoxiacetamida.

La solución obtenida se utiliza para destruir las malas hierbas en los cultivos de trigo después de dilución en agua a razón de 400 cm³ de esta solución por hectólitro de agua.

5.

EJEMPLO 18.

A una solución de 75 g. del producto preparado en el ejemplo 12, en 250 cm³ de agua se añaden 20 g. de un producto de condensación del octilfenol y de óxido de etileno, a razón de 10 moléculas de óxido de etileno por molécula de octilfenol. Se diluye en 100 litros de agua. La solución obtenida se utiliza para destruir las malas hierbas en los cultivos de cereales.

10.

EJEMPLO 19.

Se prepara por trituración un polvo que contiene 50 g. del producto preparado en el ejemplo 12, 10 g. de dioctilsulfosuccinato de sodio y 40 g. de sulfato de sodio. La preparación sólida obtenida puede utilizarse después de dilución en agua para destruir la vegetación perjudicial a los cultivos de cereales.

15.

20.

Los productos descritos en los ejemplos 1 a 14, o las composiciones dispuestas para su empleo que encierran dichos productos, de los cuales algunos tipos se han descrito en los ejemplos 15 a 19, pueden utilizarse como herbicidas en dosis que varían según la naturaleza de las plantas a destruir y al efecto requerido; teniendo en cuenta estos dos factores, dosis, en materia activa, de 0,5 a 2 kg. por hectárea, dan buenos resultados.

25.



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe

hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-

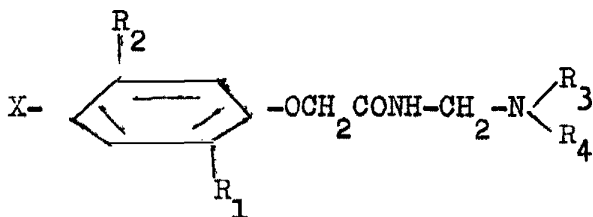
5. das son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a las solicitudes de patentes presentadas en Francia: N^o PV 801.336 de fecha 28 de julio de 1959 y N^o 822.550 de fecha 26 de marzo de 1960,

10. acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España:

15. "Procedimiento de preparación de nuevos derivados del ácido fenoxiacético"; caracterizándose por lo siguiente:

1^a.- Procedimiento de preparación de nuevos derivados del ácido fenoxiacético, sustituido por el núcleo de fórmula general

20.



25. en la que X representa un átomo de halógeno, R₁ y R₂ idénticos o diferentes, átomos de hidrógeno o de halógeno o radicales formilo, alcoholilo, hidroxialcoholilos alcoximetilos inferiores, es decir, cuya cadena hidrocarbonada cuenta todo lo

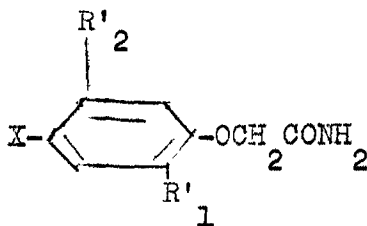
más 3 átomos de carbono, R₃ y R₄, idénticos o diferentes

30. representan radicales alcoholilos inferiores o forman con



el átomo de nitrógeno un radical heterocíclico tal como:
piperidino, morfolino, pirrolidino, caracterizándose porque
se condensa una amida de la fórmula general

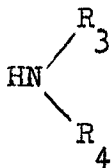
5.



10.

(donde X es un átomo de halógeno, R'₁ y R'₂ unos átomos
o radicales idénticos a R₁ y R₂ ó pueden llegar fácilmente
después de reacción a R₁ y R₂) sobre formol y una amina
secundaria de fórmula

15.



2^a.- Procedimiento, según lo especificado en la
reivindicación 1^a, caracterizándose porque los compuestos
herbicidas contienen por lo menos uno de los compuestos
asociado a un diluyente inerte, por lo menos.

20.

3^a.- Procedimiento de preparación de nuevos
derivados del ácido fenoxiacético; tal y como queda substan-
cialmente descrito en la presente memoria que consta de
once hojas, escritas a máquina por una sola cara.

25.

Madrid,

SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC.

J. GOMEZ ACERO Y MODET

P. P.