

41 JUL 1963

P.- 24.149

Nº 60821 U.S. Serial
177.756 - Case 8653 F



Rehecha I

285178

285178

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 16 de Febrero de 1963, con el nº. 285.178

e n

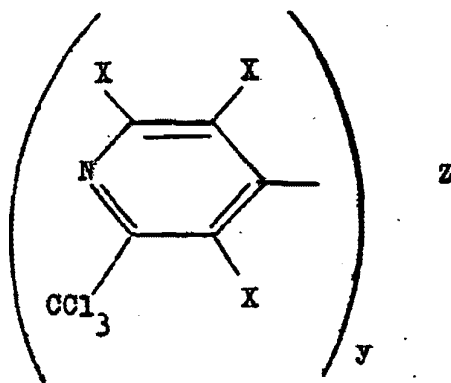
E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Midland, Michigan, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS DE
4-AMINO-POLICLORO-2-(TRICLOROMETIL) PIRIDINA"

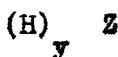
Este invento se refiere a compuestos nitrogenados de policloro-2-(triclorometil) piridinas que comprenden derivados nitrogenados básicos de policloro-2-(triclorometil) piridinas y sus sales por adición de ácido. En estos derivados el grupo que contiene nitrógeno deriva de amoníaco, aminas y otros compuestos nitrogenados básicos. Así, pues, los derivados nitrogenados del presente invento son (A) compuestos que tienen la fórmula



10 y (B) las sales por adición de ácido de dichos compuestos. En esta fórmula y en las posteriores, cada X es hidrógeno o cloro y por lo menos 2 de los grupos X son cloro, Z es un residuo de una base nitrogenada e y es un número entero. Con la denominación de "base nitrogenada" se alude a un compuesto nitrogenado básico que tiene por lo menos un grupo con hidrógeno reemplazable HN^+ , y que tiene una

15 constante de disociación básica, K_b , de 10^{-7} o mayor. Cada una de las valencias libres del grupo HN^+ está unida a hidrógeno, carbono o nitrógeno. Así, pues, están excluidos los radicales nitrogenados oxidados, por ejemplo, nitroso o nitro. Dicha base nitrogenada, que puede denominarse también "compuesto amina", puede representarse por

20 la fórmula



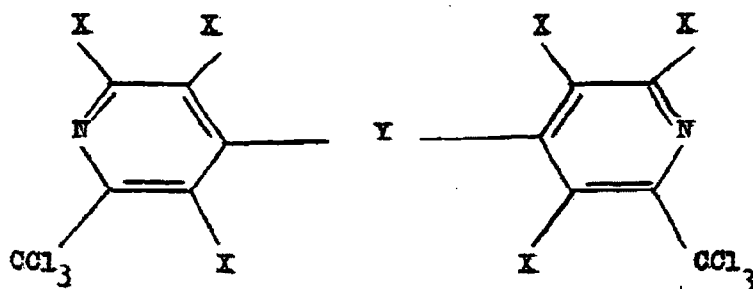
25 La y de las fórmulas tiene un valor entero que va desde 1 hasta el número de nitrógenos básicos que tienen por lo menos un hidrógeno reemplazable en dicha base nitrogenada. El residuo de la base nitrogenada que se identifica por Z en la fórmula deriva de quitar un átomo de hidrógeno de uno o más de los nitrógenos básicos en dicha base nitrogenada.

30

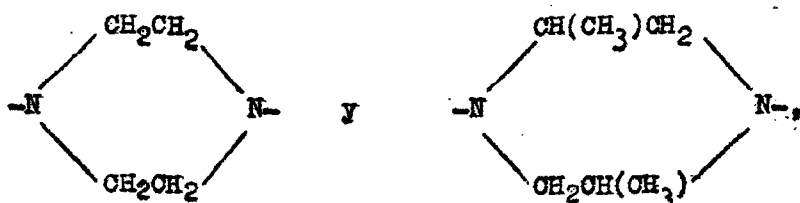


Las valencias libres del grupo HN^{\vee} pueden estar satisfechas con radicales tal como, por ejemplo, hidrógeno, alcohilo, alquenoilo, alquínilo, hidroxialcohilo, aralcohilo, cicloalcohilo, amino, dialcoholamino, guanilo, aminoalcohilo, poli(aminoalqueno) aminoalcohilo, piridilo, pirimidinilo, triazilo, con tal que por lo menos una de las valencias libres esté unida a hidrógeno o carbono; o bien, las valencias libres pueden estar unidas con un grupo divalente que forma, con el nitrógeno, un anillo heterocíclico, tal como etilenoimina, trimetilenoimina, pirrolidina, alcoholpirrolidina, piperidina, alcoholpiperidina, piperazina, alcoholpiperazina y morfolina.

Los compuestos preferidos del presente invento abarcan aquellos que tienen dos núcleos policloro-2-(triclorometil)-piridina, unidos, bien sea directamente por intermedio del nitrógeno o por intermedio de un grupo divalente que une entre sí los nitrógenos. Estos compuestos pueden ilustrarse mejor mediante una fórmula modificada.



donde Y puede ser $-\text{NHNH}-$, $-(\text{NHOC}_m\text{H}_{2m})_x\text{NH}-$, $-\text{NEC}_n\text{H}_{2n}\text{NH}-$,



285178



donde m, n y x son números enteros, o alquilenodiaminas que pueden tener sustituyentes aminoalcoholes o hidroxi-alcoholes. Los compuestos del presente invento abarcan también aquellos en los que solamente un núcleo policloro-2-(tricl

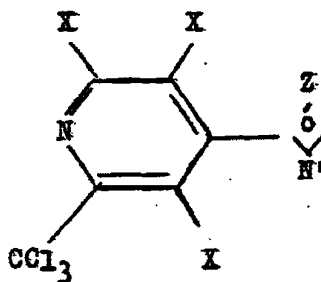
5 clorometil)piridina está unido a un nitrógeno en una poliamina o en una diamina, H₂Y.

Los productos del presente invento son sólidos cristalinos blancos o de color claro, solubles en alcohol isopropílico, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo y

10 también en ácidos minerales acuosos y alcohólicos. Estos productos son útiles como agentes modificadores del crecimiento vegetal y/o herbicidas, y son adecuados para empleo en la modificación y el control del desarrollo de las plantas y partes vegetales, incluyendo el control de plantas

15 de semillero pre-emergentes, así como plantas emergentes. Estos compuestos son también útiles como insecticidas y venenos para los peces.

Son realizaciones preferidas del presente invento los compuestos (a) que tienen la fórmula



y (b) las sales por adición de ácido de dichos compuestos. Como los compuestos del presente invento son derivados 4-amino o derivados 4-amino sustituidos de policloro-2

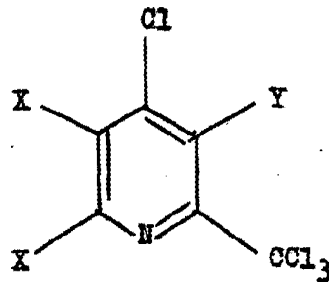
(tricl

30 clorometil)piridinas, la expresión "compuestos de 4-amino-policloro-2-(tricl

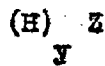


adelante para abarcar los aminoproductos sustituidos, así como los aminoproductos no sustituidos.

Los compuestos del presente invento se preparan haciendo reaccionar un compuesto de 4-amino-policloro-2-(triclorometil)piridina que tiene la fórmula



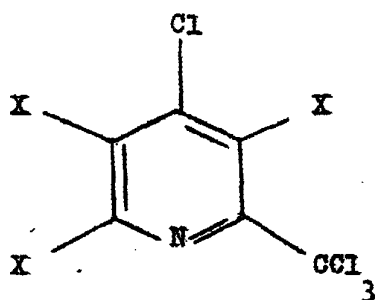
con una base nitrogenada de la fórmula



y, si se desea, haciendo reaccionar el producto resultante con un ácido para obtener una sal de adición, donde, en las fórmulas anteriores, y es un número entero, cada uno de los X es hidrógeno o cloro y dos por lo menos de los X son cloro, y Z es el residuo de una base nitrogenada que tiene una constante de disociación básica mayor que 10^{-7} y tiene por lo menos un grupo HN^{\vee} donde cada una de las valencias libres está unida a carbono, hidrógeno o nitrógeno.

Los compuestos preferidos de 4-amino-policloro-2-(triclorometil)piridina del presente invento se preparan por reacción de una policloro-2-(triclorometil)piridina, a saber, una tri- o tetra-cloro-2-(triclorometil)piridina que tenga la fórmula

285178



10 con una base nitrogenada que tiene la fórmula, HZ, para obtener el producto deseado. Cuando el producto deseado no se obtiene como hidrocioruro, puede convertirse en una sal por reacción con una cantidad estequiométrica de un ácido, tal como un ácido mineral.

15 En la preparación de compuestos de 4-amino-polí-cloro-2-(tríclorometil)piridina por la reacción de trí- o tetra-cloro-2-(tríclorometil)piridinas y una base nitroge-
nada, (H) Z, las bases nitrogenadas adecuadas o los com-
puestos amínicos incluyen amoníaco, mono- y poli-aminas
20 alifáticas, alicíclicas y heterocíclicas, así como com-
puestos básicos o amínicos, tales como guanidina, hidrazi-
na y alcohol o aralcohol-hidrizinas. Son monoaminas alifá-
ticas preferidas aquellas que pueden designarse mono- y
di-alcoholaminas, alquenilaminas, alquilaminas, hidro-
xialcoholaminas, di(hidroxialcohol)aminas y aralcoholami-
nas. Entre los ejemplos de tales aminas se incluyen meti-
lamina, etilamina, n-propilamina, isobutilamina, sec.-ami-
25 lamina, 2-metil-n-butilamina, 1,3-dimetilbutilamina, n-he-
xilamina, 3-amino-n-hexano, 4-amino-n-heptano, 2-amino-n-
heptano, n-nonilamina, n-octilamina, decilamina, undecila-
mina, dodecilamina, tetradecilamina, hexadecilamina, 1,1,
3,3,-tetrametilbutilamina, 2-amino-2-metilbutano, pentade-
30 cilamina, heptadecilamina, hexahidrobencilamina, y otras



monalcoholaminas que contienen de 1 a 10 ó a 18 átomos de carbono inclusive; dimetilamina, dietilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, etilmetilamina, diisocetilamina, dioctilamina, metilisopropilamina, N-metildecilamina, N-metil-sec.-butilamina, N-metildodecilamina, N-metiltetradecilamina, N-metiloctadecilamina, N-etiloctadecilamina, etilpropilamina, N-n-butiltetradecilamina, bis(1,3-dimetilbutil)amina, N-metil-2-amino-n-pentano, di-n-heptilamina y otras dialcoholaminas que contienen de 2 a 20 átomos de carbono, inclusive; alilamina, metililamina, oleilamina, 5-amino-1-pentano, 5-amino-2-hexano, y otras alquenilaminas que contienen de 3 a 18 átomos de carbono, inclusive; alfa-feniletilamina, beta-fenil-etilamina, 1-fenilpropilamina, 2-fenilpropilamina, alfa-amino-n-butilbenceno, 3,5-dimetilbencilamina, 3-fenilpropilamina, alfa-amino-n-butilbenceno, 4-metilbencilamina, 3-metilbencilamina, 2-metilbencilamina, N-etilbencilamina, N-metilbencilamina y otras aralcoholaminas que contienen de 7 a 10 átomos de carbono, inclusive; alcohol 2-aminopropílico, 3-amino-n-pentanol, isopropanilamina, 2-amino-n-pentanol-3, alcohol 3-aminopropílico, 1-amino-2-butenol, dietanolamina, metilaminoetanol, etilaminoetanol, isopropilaminoetanol, n-butilaminoetanol, bis(beta-hidroxi-propil)amina, bis(beta-hidroxi-etil)amina y otras hidroxialcoholaminas, que contienen de 2 a 6 ó 10 átomos de carbono o di(hidroxialcohol)aminas que contienen hasta 20 átomos de carbono, inclusive, propargilamina y otras alquinilaminas.

Son poliaminas alifáticas adecuadas como reaccionantes aquellas en las que por lo menos uno de los nitrógenos amínicos tiene un hidrógeno reemplazable y donde

285178



dos o más de los nitrógenos amínicos pueden tener hidrógenos reemplazables. La disposición particular de la cadena carbonada no es crítica siempre que haya presentes por lo menos dos nitrógenos amínicos y por lo menos uno tenga un hidrógeno reemplazable. Las poliaminas pueden contener también un radical hidroxil en su estructura. Entre las poliaminas alifáticas adecuadas figuran etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenopentamina, propilendiamina, 3,3'-diaminodipropilamina, 1,3-diaminobutano, dietilentendiamina asimétrica, dietilentendiamina simétrica, hexametilenodiamina, tetrametilenodiamina, trimetilenodiamina, pentametilenodiamina, 1,2,3-triaminopropano, 1,3-diamino-2-propanol, N-hidroxietilpropilendiamina, y otras poliaminas alifáticas que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, inclusive.

Son aminas alicíclicas adecuadas las aminas primarias y secundarias que tienen un grupo cicloalcohilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, inclusive, en el radical cíclico y tienen un contenido total de carbono de 3 a 12, inclusive. Se incluyen aquí cicloalcoholaminas hidroxil- y amino-sustituídas. Entre los ejemplos de aminas alicíclicas adecuadas figuran ciclopropilamina, ciclobutilamina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, 2-etilciclohexilamina, N-metilciclohexilamina, N-etilciclohexilamina, diciclohexilamina, 1,2-diaminociclohexano, 2-aminociclohexanol, etc.

Son aminas heterocíclicas adecuadas para la preparación de los compuestos del presente invento las que pueden designarse como compuestos de nitrógeno heterocíclico no aromático donde el nitrógeno básico forma parte de la

285178



estructura anular, y las que son compuestos heterocíclicos de nitrógeno "aromático" que tienen también un sustituyente amino sobre el anillo como nitrógeno básico. Entre los ejemplos del heterociclo no aromático figuran etilenoimina, trimetilenoimina, pirrolidina, piperidina, 2-metilpirrolidina, 3-metilpirrolidina, 3-etilpiperidina, 2,5-dimetilpirrolidina, 2,4-dimetilpirrolidina, 2-metilpiperidina, 3-metilpiperidina, 2,6-dimetilpiperidina, 4-etilpiperidina, 2-etilpiperidina, 2,2,4-trimetilpiperidina, piperazina, 5-metil-2-pirazolina, trans-2,5-dimetilpiperazina, morfolina, y otras bases heterocíclicas de nitrógeno no aromático que tienen un tamaño de anillo de 3 a 6 átomos de carbono, inclusive, y un contenido total de carbono de 2 a 8, inclusive. Las bases nitrogenadas heterocíclicas "aromáticas" adecuadas son anillos de 5 y 6 miembros que contienen por lo menos un radical $-NH_2$ y que pueden contener también de 1 a 2 grupos metilo. Entre los ejemplos de aminas adecuadas figuran 2-aminopiridina, 6-amino-alfa-picolina, 5-amino-alfa-picoleno, 3-amino- γ -picoleno, 3,4-diaminopiridina, 2,4-diaminopiridina, 2,5-diaminopiridina, 2,6-diaminopiridina, 2-aminopirimidina, 4-aminopirimidina, 5-amino-3-metil-1,2,4-triazol, y otros compuestos heterocíclicos nitrogenados amino-sustituídos que contienen no más de 7 átomos de carbono y tienen una constante de disociación básica mayor de 10^{-7} . Algunos otros compuestos nitrogenados básicos reaccionan con polícloro-2-(triclorometil)piridinas, para dar compuestos que tienen las propiedades deseadas de los productos del presente invento. Entre ellos están incluidos compuestos tales como guanidina, hidrazina y alcohol- y aralcohol-hidra

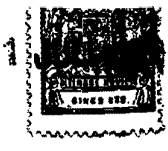


zinas, tal como metilhidrazina, dimetilhidrazina asimétrica, etilhidrazina, etc.

La reacción entre la policloro-2-(triclorometil)piridina y la base nitrogenada puede realizarse, y generalmente se realiza, a una temperatura comprendida entre los límites de 15°, aproximadamente, y 100°C, aproximadamente. Las cantidades de reaccionantes pueden variar desde proporciones sustancialmente equimolares a una cantidad estequiométrica, o a un exceso sustancial de la amina o del reaccionante base nitrogenada. Con la mayoría de los reaccionantes base nitrogenada, se emplea por lo menos un exceso molar doble o estequiométrico, reaccionando el exceso de base con el subproducto cloruro de hidrógeno como aceptor de cloruro de hidrógeno. Cuando se emplean estos aceptores, se obtiene el producto deseado en forma de un compuesto 4-amino-policloro-2-(triclorometil)piridina en vez de como hidrocioruro. Con muchos reaccionantes de base nitrogenada, las propiedades físicas son convenientes para uso como disolventes, y se emplea un gran exceso de manera que el reaccionante pueda funcionar también como disolvente. También puede emplearse un disolvente no nitrogenado adicional, si se desea. Entre los disolventes adecuados para realizar la reacción figuran metanol, etanol, alcohol isopropílico, n-butanol, alcohol n-amílico, tolueno o mezclas de los mismos. Frecuentemente, se emplea un agente básico inorgánico para reaccionar con el subproducto cloruro de hidrógeno. Entre las bases inorgánicas adecuadas para el uso indicado figuran carbonato potásico o sódico e hidróxido sódico o potásico.

El procedimiento preferido para realizar la reac-

285178



ción variará según el compuesto amina particular que se
haya de preparar. Así, por ejemplo, cuando el reacciona-
nte amina es una sustancia gaseosa o volátil, conviene rea-
lizar la reacción en una vasija cerrada a presión autóge-
na. Con aminas de bajo punto de ebullición o cuando se de-
sea un efecto moderador, pueden mezclarse los reacciona-
ntes juntos en un disolvente y calentarse a temperatura de
reflujo. Con aminas que tienen puntos de ebullición modera-
dos a presiones atmosféricas o cuando se desean condicio-
nes más rigurosas, por ejemplo, una reacción en más de un
lugar básico, en un núcleo poliamina, puede mezclarse el
compuesto policloro-2-(triclorometil)piridina con un exce-
so de la amina y calentarse a temperatura de reflujo. Con
ciertas aminas, particularmente aquellas en que puede no
convenir el empleo de un exceso, por razones económicas,
o que, por una u otra razón, requieren un desplazador de
cloruro de hidrógeno más eficaz que la amina misma, puede
realizarse la reacción en presencia de un agente básico
inorgánico.

En la preparación de compuestos de 4-aminopoliclo-
ro-2-(triclorometil)piridina a partir de policloro-2-(tri-
clorometil)piridina y base nitrogenada en que dicha base
nitrogenada es una sustancia gaseosa o fácilmente volátil,
el compuesto de policloro-2-(triclorometil)piridina apro-
piado se mezcla a fondo, preferiblemente, con un exceso,
sobre base molar, de la base nitrogenada o del compuesto
amínico y la mezcla resultante se coloca en una vasija de
presión. La vasija se cierra y se calienta durante un pe-
ríodo de, aproximadamente, 1/2 a, aproximadamente, 2 ho-
ras, a una temperatura comprendida preferiblemente entre



80 y 110°C., aproximadamente. El producto puede aislarse por enfriamiento de la vasija de presión a una temperatura bastante por debajo del punto de ebullición del reaccionante nitrogenado. Cuando el reaccionante es amoníaco, conviene enfriar hasta una temperatura de -80°C., aproximadamente. Después de enfriar a la temperatura apropiada, se abre la vasija y se deja que la mezcla adquiera la temperatura ambiente. La mayor parte del exceso de amina sin reaccionar se evapora a la temperatura ambiente; la amina residual puede eliminarse por evaporación, bien sea aplicando calor, o bien sometiendo la mezcla a presión reducida, o bien aplicando ambos métodos. El producto así obtenido puede purificarse, si se desea, por procedimientos corrientes, por ejemplo, por tratamiento con carbón activado, separación cromatográfica o recristalización.

Cuando el reaccionante base nitrogenada no es gaseoso ni es excesivamente volátil bajo las condiciones existentes, puede calentarse con una policloro-2-(triclorometil)piridina apropiada, con o sin disolvente añadido, a temperatura de reflujo. La cantidad de amina puede variar desde un pequeño exceso a un gran exceso, calculado sobre base molar, con respecto al reaccionante policloro-2-(triclorometil)piridina. El calentamiento puede realizarse a lo largo de un período desde 1 hora, aproximadamente, hasta varios días, para obtener el producto de 4-amino-policloro-2-(triclorometil)piridina deseado. Después de terminada la reacción, puede aislarse el producto y purificarse por los procedimientos ordinarios. Así, por ejemplo, el hidrocloruro de amina y la base nitrogenada que ha quedado sin reaccionar se retiran por lavado con agua o

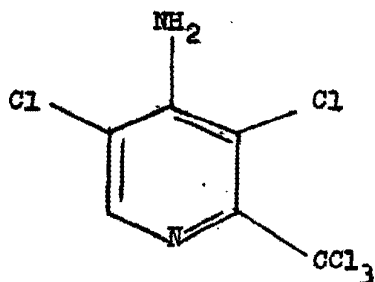
285178



ácido acuoso diluido. Durante la operación de lavado, el producto frecuentemente precipita en forma de un sólido cristalino, pero puede quedar como residuo aceitoso. Puede extraerse el residuo con éter y, purificarse después, con carbón decolorante o empleando técnicas de separación cromatográfica o de cristalización. O bien, algunas veces pueden aislarse los productos formando un hidrocloruro o un diliturato cristalinus.

Hay que advertir que, en los compuestos del presente invento, el radical (triclorometilo) ocupa una posición α con respecto al hétéro-nitrógeno. Las posiciones α llevan los números 2 y 6. Aunque, desde un punto de vista genérico, los compuestos del presente invento se denominan compuestos de 4-amino-policloro-2-(triclorometil)piridina, en ciertos compuestos, el grupo (triclorometil) puede designarse preferiblemente como ocupante de la posición 6.

Ejemplo 1. 4-AMINO-3,5-DICLORO-2-(TRICLOROMETIL)PIRIDINA



En una vasija de presión se cerraron 2,5 gramos (0,0083 moles) de 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina y 50 mililitros (2,4 moles) de amoníaco anhidro a -80°C ., y luego se calentaron durante una hora a 100°C . Al terminar este período se enfrió la mezcla de reacción a -80°C .,

285178



se relajó la presión y se dejó que la temperatura llegara a la del ambiente para evaporar el amoníaco que había quedado sin reaccionar. Quedó como residuo el compuesto deseado de 4-amino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina. Este último se recristalizó de ácido acético acuoso de 60% obteniéndose un compuesto purificado en forma de prismas incoloros de punto de fusión 137-138°C.

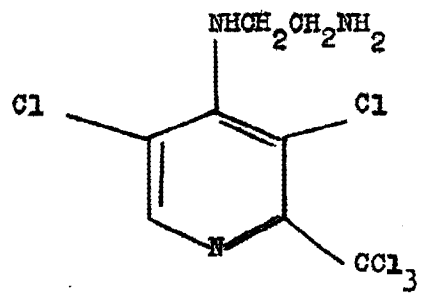
Ejemplo 2

En operaciones realizadas de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1, se prepararon los siguientes compuestos.

4-Amino-2,3,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina, con un punto de fusión de 118-120°C., por la reacción de 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclorometil)piridina y amoníaco.

4-Amino-2,5-dicloro-6-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 280, por la reacción de 2,4,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina y amoníaco.

Ejemplo 3. 4-(2-AMINOETIL) AMINO-3,5-DICLORO-2-(TRICLORO-METIL) PIRIDINA



Sobre una mezcla de 25 mililitros de metanol y 25 mililitros de alcohol isopropílico se añadieron 6,0 gramos (0,02 moles) de 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piri-

dina y 5 gramos (0,08 moles) de etilendiamina. La mezcla resultante se hirvió a temperatura de reflujo durante 16 horas y luego se enfrió a 4°C. y se diluyó con 100 mililitros de agua de hielo. Se separó un sólido de color canela y se precipitó de la mezcla. El sólido se extrajo por filtración, se trató con carbón decolorante y se recristalizó de tetracloruro de carbono obteniendo 5,8 gramos (94 por ciento) de 4-(2-aminoetil)-amino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, en forma de cristales de color amarillo claro que fundían a 119-120°C.

Ejemplo 4

Las reacciones realizadas de una manera análoga a la descrita en el Ejemplo 3, se preparan los siguientes compuestos:

3,5-Dicloro-4-metilamino-2-(triclorometil)piridina que funde a 140-142°C., por la reacción de 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina y metilamina.

3,5-Dicloro-4-etilamino-2-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 308, por la reacción de 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina y etilamina.

3,5-Dicloro-4-hidrazino-2-(triclorometil)piridina, con un punto de fusión de 171-172°C., por la reacción de hidrazina anhidra y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

4-(2-(2-aminoetil)aminoetilamino)-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, mono hidrocloreto, que funde de 170 a 200°C., con descomposición, por la reacción de dietilenotriamina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

4-(3-(3-Aminopropil)aminopropilamino)-2,3-dicloro-

285178



-6-(triclorometil)piridina, monohidrocloreuro, con un peso molecular de 394, por la reacción de 3,3'-diaminodipropilamina y 2,3,4-tricloro-6-(triclorometil)piridina.

5 2,3,5-Tricloro-4-isopropilamino-6-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 356, por la reacción de isopropilamina y 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclorometil)piridina.

Ejemplo 5

10 En reacciones realizadas de una manera análoga a la descrita en los Ejemplos 3 y 4, se preparan los siguientes compuestos:

15 3,5-Dicloro-4-piperazino-2-(triclorometil)piridina, monohidrocloreuro, con punto de fusión 192-195°C., con descomposición, por la reacción de piperazina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina en tolueno como disolvente.

20 3,5-Dicloro-4-propinilamino-2-(triclorometil)piridina, con punto de fusión 137-138°C., por la reacción de propinilamina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina en butanol normal como disolvente.

25 4-(6-Aminohexilamino)-2,3-dicloro-6-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 379, por la reacción de hexametilendiamina y 2,3,4-tricloro-6-(triclorometil)piridina en butanol normal como disolvente.

4,n-Amilemino-3,6-dicloro-2-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 362, por la reacción de n-amilemina y 3,4,6-tricloro-2-(triclorometil)piridina en alcohol amílico como disolvente.

30 3,5-Dicloro-4-dimetilamino-2-(triclorometil)piri-

285178



dina, con un punto de fusión de 72-73°C., por la reacción de dimetilamina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina en butanol normal como disolvente.

5 3,5-Dicloro-4-morfolino-2-(triclorometil)piridina, con un punto de fusión de 108,5° a 112°C., por la reacción de morfolina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina en butanol normal como disolvente.

10 2,3,5-Tricloro-4-metilamino-6-(triclorometil)piridina, con un punto de fusión de 81 a 87°C., por la reacción de metilamina acuosa al 40% y 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclorometil)piridina en etanol como disolvente.

15 2,3,5-Tricloro-4-dimetilamino-6-(triclorometil)piridina, con un punto de fusión de 52,5°-54,5° C., por la reacción de dimetilamina acuosa al 25% y 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclorometil)piridina en etanol como disolvente.

2,3,5-Tricloro-4-pirrolidino-6-(triclorometil)piridina, de punto de fusión 98-103°C., por la reacción de pirrolidina y 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclorometil)piridina en etanol como disolvente.

20 2,3-Dicloro-4-((2-dietilaminoetil)amino)-6-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 379, por la reacción de dietiletilenodiamina asimétrica y 2,3,4-tricloro-6-(triclorometil)piridina en butanol normal como disolvente.

25 2,5-Dicloro-4-((2-etilciclohexil)amino)-6-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 395, por la reacción de 2-etilciclohexilamina y 2,4,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina en tolueno como disolvente.

30 2,5-Dicloro-4-(2-piridilamino)-6-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 357, por la reacción de

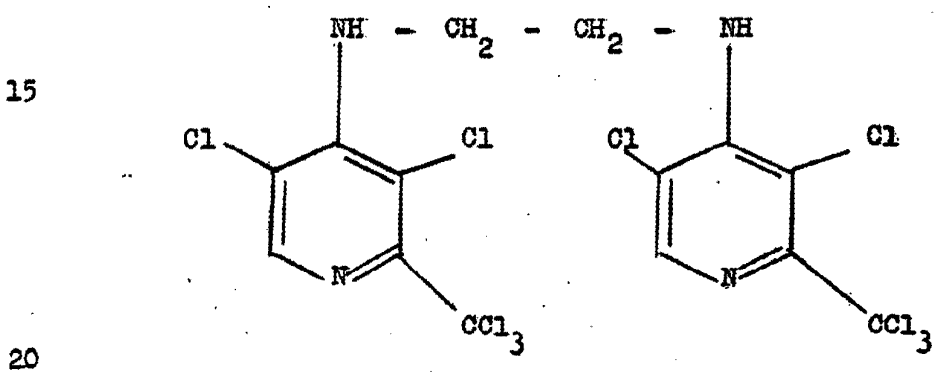


2-aminopiridina y 2,4,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina en tolueno como disolvente.

2,3-Dicloro-4-(2-pirimidinilamino)-2-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 358, por la reacción de 2,3,4-tricloro-6-(triclorometil)piridina y 2-amino pirimidina en tolueno como disolvente.

2,3,5-Tricloro-4-hidrazino-6-(triclorometil)-piridina, con un punto de fusión de 114-116°C., por la reacción de hidrazina anhidra y 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclorometil)piridina en etanol como disolvente.

Ejemplo 6 4,4' ETILENODIIMINO-BIS(3,5-DICLORO-2-(TRICLOROMETIL)PIRIDINA



Se calentaron juntamente, a 100°C, durante 24 horas, 6 gramos (0,02 moles) de 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina y 1,4 gramos (0,023 moles) de etilenodiamina. Al cabo de este período, se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se agitó con 20 mililitros de ácido clorhídrico 1 normal y luego se enfrió a 4°C para precipitar como material cristalino el producto de seado de 4,4'-etilenodiiminobis(3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina). Este último se recuperó por filtración y se reorganizó de ácido acético glacial obteniendo un pro

25

30

285178



ducto purificado con punto de fusión de 205-207°C.

Ejemplo 7

5 En preparaciones realizadas de una manera análoga a la descrita en el Ejemplo 6, se preparan los compuestos siguientes:

4,4'-Hidrazobis(3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, con punto de fusión 193-193,5°C., por la reacción de hidrazina anhidra y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

10 4-Pirrolidino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, con punto de fusión de 104-105°C., por la reacción de pirrolidina con 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

15 4-Piperidino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, con punto de fusión de 96-97°C., por la reacción de piperidina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

20 4-Ciclohexilamino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, con punto de fusión 72-73°C., por la reacción de ciclohexilamina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

4-Alilamino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, con punto de fusión de 93-94°C., por la reacción de alilamina con 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

25 4-Bencilamino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, con punto de fusión 63,5-64,5°C., por la reacción de bencilamina con 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

30 4-n-Butilamino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, con punto de fusión 36-38°C., por la reacción de n-butilamina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.



2,3,5-Tricloro-4-((4-pentenil)amino)-6-(triclorometil)piridina, con peso molecular de 381 por la reacción de 5-amino-1-penteno y 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclorometil)piridina.

5 2,3-Dicloro-4-metalilamino-6-(triclorometil)piridina, con peso molecular de 334, por la reacción de metalilamina y 2,3,4-tricloro-6-(triclorometil)piridina.

 2,5-Dicloro-4-((2-fenilet)amino)-6-(triclorometil)piridina, con peso molecular de 384, por la reacción de beta-feniletilamina y 2,4,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina.

 3,5-Dicloro-4-n-octilamino-2-(triclorometil)piridina, con peso molecular de 296,5, por la reacción de octilamina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

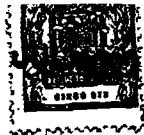
15 W -N,N'- [4,4'Bis(3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina)] -dielilenotriamina con peso molecular de 629, por la reacción de dielilenotriamina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

 4,4'-Trimetilenodiimino-bis(3,5-dicloro-2(triclorometil)piridina), con peso molecular de 600, por la reacción de trimetilenodiamina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

20 4,4'-Propilendiimino-bis(2,3,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina), con peso molecular de 669, por la reacción de propilendiamina y 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclorometil)piridina.

25 4,4'-Tetrametilenodiimino-bis(2,5-dicloro-6-(triclorometil)piridina), con peso molecular de 614, por la reacción de tetrametilenodiamina y 2,4,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina.

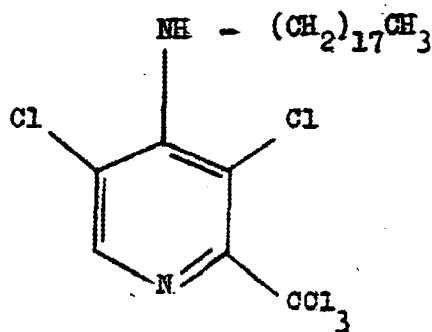
30



4,4'-Hexametilendiimino-bis(2,3-dicloro-6-(tricl
 clorometil)piridina), con peso molecular de 642, por la
 reacción de hexametilendiamina y 2,3,4-tricloro-6-(triclo
 rometil)piridina.

5 1,4-[4,4'-Bis(3,5-dicloro-2-(triclorometil)piri
 dina)] piperazina, con peso molecular de 642, por la
 reacción de piperazina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)
 -piridina.

10 Ejemplo 8. 4-n-OCTADECILAMINO-3,5-DICLORO-2-(TRICLOROME-
 TIL)PIRIDINA



20 Se mezclaron juntamente y se calentaron a 100° C.
 durante 4 horas, 2,2 gramos (0,008 moles) de n-octadecila
 mina, 2,5 gramos (0,008 moles) de 3,4,5-tricloro-2-(triclo
 rometil)piridina y 1,3 gramos (0,009 moles) de carbonato
 potásico en polvo. Al cabo de este período, se enfrió la
 mezcla de reacción a temperatura ambiente y se añadieron
 25 sobre la misma 30 mililitros de éter etílico y 20 milili-
 tros de agua. La mezcla resultante se agitó, se separaron
 las fases inmiscibles y la fase etérea se evaporó a se-
 quedad obteniéndose un residuo aceitoso. Este residuo
 aceitoso se disolvió en 25 mililitros de mezcla de hidro-
 30 carburos parafínicos que tenía punto de ebullición de



98-1370 C. y se hizo pasar a través de una columna de alú-
mina activada. La columna se trató con una cantidad adi-
cional de dicho disolvente y posteriormente con benceno
para separar la mezcla de productos y recuperar el produc-
to deseado de 4-n-octadecilamino-3,5-dicloro-2-(tricloro-
5 metil)piridina en la solución bencénica. El producto se
recuperó por evaporación de la solución efluente a seque-
dad y secando el residuo a presión reducida sobre recor-
tes de parafina. El producto estaba constituido por cris-
10 tales incoloras que fundían a 30-32°C.

Ejemplo 9

En una preparación realizada de una manera análoga
a la descrita en el Ejemplo 8, se prepararon los siguien-
tes compuestos:

15 4-(2-Hidroxiethylamino)-3,5-dicloro-2-(triclorome-
til)piridina, con punto de fusión 88-90°C., por la reac-
ción de etanolamina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)pi-
ridina en presencia de carbonato potásico.

20 2,3,5-Tricloro-4-n-hexadecilamino-6-(triclorome-
til)piridina, con peso molecular de 539, por la reacción
de n-hexadecilamina y 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclorometil)
piridina en presencia de carbonato potásico.

25 2,3-Dicloro-4-n-dodecilamino-6-(triclorometil)-pi-
ridina, con peso molecular de 448, por la reacción de n-
dodecilamina y 2,3,4-tricloro-6-(triclorometil)piridina
en presencia de carbonato potásico.

30 2,5-Dicloro-4-n-octilamino-6-(triclorometil)piri-
dina, con un peso molecular de 392, por la reacción de
n-octilamina y 2,4,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina
en presencia de carbonato potásico.

235178



2,3-Dicloro-4-((2-hidroxi**propil**)amino)-6-(tricl**o**rometil)piridina, con un peso molecular de 338, por la reacción de isopropanolamina y 2,3,5-tricloro-6-(tricl**o**rometil)piridina en presencia de carbonato potásico.

5 2,5-Dicloro-4-bis(2-hidroxi**etil**)amino-6-(tricl**o**rometil)piridina, con un peso molecular de 369, por la reacción de dietanolamina y 2,4,5-tricloro-6-(tricl**o**rometil)piridina en presencia de carbonato potásico.

10 2,3-Dicloro-4-bis(2-hidroxi**propil**(amino)-6-(tricl**o**rometil)piridina, con un peso molecular de 397, por la reacción de diisopropanolamina y 2,3,4-tricloro-6-(tricl**o**rometil)piridina en presencia de carbonato potásico.

15 3,5-Dicloro-4-((3-fenil**propil**)amino)-2-(tricl**o**rometil)piridina, con un peso molecular de 398, por la reacción de 3,4,5-tricloro-2-(tricl**o**rometil)piridina y 3-fenilpropilamina en presencia de carbonato potásico.

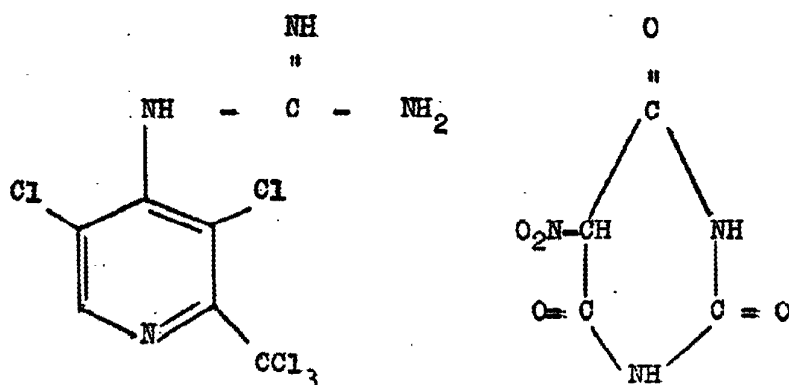
20 2,3,5-Tricloro-4-((4-metil**bencil**)amino)-6-(tricl**o**rometil)piridina, con un peso molecular de 419, por la reacción de 4-metilbencilamina y 2,3,4,5-tetracloro-6-(tricl**o**rometil)piridina en presencia de carbonato potásico.

3,5-Dicloro-4-((2-hidroxi**ciclohexi**)amino)-2-(tricl**o**rometil)piridina, con un peso molecular de 378, por la reacción de 3,4,5-tricloro-2-(tricl**o**rometil)piridina y 2-aminociclohexanol en presencia de carbonato potásico.

25 3,5-Dicloro-4-(6-metil-2-piridil**amino**)-2-(tricl**o**rometil)piridina, con un peso molecular de 371, por la reacción de 6-amino-alfa-picolina y 3,4,5-tricloro-2-(tricl**o**rometil)piridina en presencia de carbonato potásico.

30 Ejemplo 10. DILUTURATO DE 1-(3,5-DICLORO-2-(TRICLOROMETIL)-4-PIRIDIL)-GUANIDINA

285178



10 Se añadieron 3,0 gramos (0,01 moles) de 3,4,5-tri
cloro-2-(trichlorometil)piridina sobre una solución metanó
lica de guanidina obtenida por tratamiento de 4,8 gramos
(0,044 moles) de nitrato de guanidina con una solución de
1,6 gramos de hidróxido sódico en 35 mililitros de meta-
15 nol y eliminando el nitrato sódico precipitado por filtra
ción. La mezcla resultante del compuesto piridínico y gua
nidina se calentó hasta el punto de ebullición y se mantu
vo a la temperatura de reflujo durante 3 días. Al cabo de
esta período, se calentó la mezcla de reacción bajo pre-
20 sión reducida para evaporar el metanol y recuperar un re-
siduo, que, se calentó después con 10 mililitros de agua
a temperatura de ebullición. La mezcla acuosa resultante
se decantó para eliminar el agua y el aceite restante se
disolvió en 20 mililitros de metanol. Esta solución se
25 añadió sobre otra solución de 3 gramos de ácido 5-nitro-
barbitúrico en 300 mililitros de metanol. La solución me-
tanólica se calentó a ebullición y se separó una pequeña
cantidad de sustancia insoluble por filtración y luego se
concentró hasta comienzo de cristalización. La mezcla se
enfrió luego para obtener el diliturato de 1-(3,5-dicloro
30 -2-(trichlorometil)-4-piridil guanidina, que se descompo-

285178



nía al calentarlo.

Ejemplo 11. 4-AMINO-2,3,5-TRICLORO-6-(TRICLOROMETIL)PIRIDINA

5 Se colocaron 25 mililitros de amoníaco anhidro y
15 gramos (0,045 moles) de 3,4,5,6-tetracloro-2-(triclora
metil)piridina en una vasija de presión y se calentó a
100-115°C. durante una hora y media para obtener el pro-
ducto deseado de 4-amino-2,3,5-tricloro-6-(triclorometil)
10 piridina. Después de terminado el calentamiento, se dejó
que se enfriara la mezcla y luego se lavó con agua y se
extrajo con cloruro de metileno. El cloruro de metileno
se evaporó para recuperar el producto como residuo. Des-
pués de recristalización de alcohol acuoso, y hexano, el
15 producto fundía a 113-118°C.

 Los compuestos del presente invento son útiles pa
ra la modificación del desarrollo y el control del desa-
rrollo de las plantas y partes vegetales. También son úti
les como plaguicidas y parasiticidas para combatir una
20 gran variedad de plagas domésticas, agrícolas y acuáticas.
Entre las plagas representativas figuran moscas domésti-
cas, cucarachas, ácaros, áfidos, pez plateado esmeralda
de los lagos (Notropis), el "minnow" de cabeza lisa del
norte (Phoximus), carpas y bacterias. En tales aplicacio-
25 nes, las plantas, las partes vegetales y/o las plagas es-
tán expuestas a la acción de los compuestos. Se obtienen
buenos resultados empleando una cantidad modificadora del
desarrollo, una cantidad herbicida o una cantidad parasi-
ticida y plaguicida de los compuestos. Estos métodos pue-
30 den ponerse en práctica cuando se emplean los compuestos



sin modificar. Sin embargo, el presente invento abarca también el empleo de una composición líquida o en polvo que contenga los compuestos. En tales usos, los compuestos pueden modificarse con uno o con una pluralidad de coadyuvantes modificadores del desarrollo o coadyuvantes herbicidas o coadyuvantes parasiticidas y/o vehículos inertes. Tales coadyuvantes y/o vehículos incluyen agua, disolventes orgánicos, destilados de petróleo, agentes dispersantes tensocativos, emulsiones acuosas y sólidos finamente divididos, tal como creta, talco, bentonita y otras arcillas. En otra realización, los productos del presente invento, o las composiciones que los contienen, pueden emplearse ventajosamente en combinación con otros agentes modificadores del desarrollo vegetal y/o agentes parasiticidas, bien sea como coadyuvantes o como materiales suplementarios. Entre los agentes representativos figuran los agentes reguladores del crecimiento vegetal de tipo hormonal, los ácidos haloalifáticos y los agentes herbicidas de urea sustituida, así como los productos parasiticidas de tipo fosfato.

Los compuestos de 4-amino-polícicloro-2-(triclorometil)piridina del presente invento son particularmente útiles como herbicidas para control de plantas de semillero pre-emergentes y plantas emergentes, y para combatir las plantas de hoja ancha. Esta aplicación puede ilustrarse por las siguientes operaciones representativas. En operaciones separadas, se prepararon composiciones acuosas que contenían, aproximadamente, 0,24% en peso de uno de los siguientes compuestos de 4-amino-polícicloro-2-(triclorometil)piridina: 4-amino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridi



na, 4-metilamino-2,3,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina,
4-(2-aminoetil)amino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina,
3,5-dicloro-4-hidrazino-2-(triclorometil)piridina, 3,5-di-
5 cloro-4-metilamino-2-(triclorometil)piridina, 3,5-dicloro
-4-(2-hidroxi-etil)amino-2-(triclorometil)piridina, 3,5-di-
cloro-4-dimetilamino-2-(triclorometil)piridina y 4-bencila-
mino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina. Estas compo-
siciones se aplicaron sobre tablares separados a una do-
sis de, aproximadamente, 72,57 kg. por cada 0,4047 Ha. y
10 después se plantaron los tablares con un número conocido
de semillas de planta de tomate. Se realizó también una
operación de comprobación en la que no se aplicaba ningún
compuesto de 4-amino-polocloro-2-(triclorometil)piridina
a los tablares pero se plantaron con el mismo número de
15 semillas de tomate. Se mantuvieron los tablares bajo con-
diciones de invernadero que normalmente producen buena
germinación de semillas. Al cabo de trece días, se conta-
ron las plantas de semillero que habían aparecido y se mi-
dió su altura. Se encontró que, en los tablares que habían
20 sido tratados con un compuesto de 4-amino-polocloro-2-(tri-
clorometil)piridina antes de plantar, faltaron prácticamen-
te por completo las plantas emergentes, mientras que en
los tablares de comprobación, hubo emergencia de plantas
de semillero sanas prácticamente de todas las semillas
25 plantadas.

El control de las plagas domésticas puede ilus-
trarse por las siguientes operaciones representativas. En
ensayos separados, se pusieron en contacto moscas con dis-
persiones acuosas que contenían 500 ppm, de 4-bencilamino
30 -3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, 4-alilamino-3,5-



-dicloro-2-(triclorometil)piridina, 3,5-dicloro-4-dimetilamino-2-(triclorometil)piridina, 4-amino-2,3,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina, y 4-amino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina. Al cabo de tres días se hicieron recuentos de mortalidad. Se encontró que todas las dispersiones arriba mencionadas dieron una mortalidad completa de las moscas domésticas.

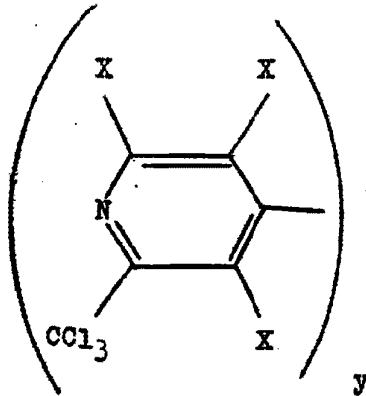
El control de las plagas agrícolas puede ilustrarse por las siguientes operaciones representativas. En ensayos separados, se pusieron en contacto plantas de arándano, infestadas con las fases adulta y de huevo de la araña de dos manchas, con dispersión acuosa conteniendo 500 ppm. de 4-amino-2,3-dicloro-6-(triclorometil)piridina o 3,5-dicloro-4-dimetilamino-2-(triclorometil)piridina. Las plantas tratadas se mantuvieron en el invernadero durante unos tres días y luego se examinaron para determinar el control de los ácaros. Se encontró que se había conseguido un control completo de las plagas de las plantas.

El control de plagas acuáticas puede ilustrarse por las operaciones siguientes. Se trataron medios acuosos para proporcionar una concentración de uno de los siguientes compuestos, de 500 ppm: 4-amino-2,3,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina y 4-amino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina. Se colocaron en ellas peces plateados esmeralda de los lagos y se observaron al cabo de 24 horas. Se consiguió control completo de las plagas.

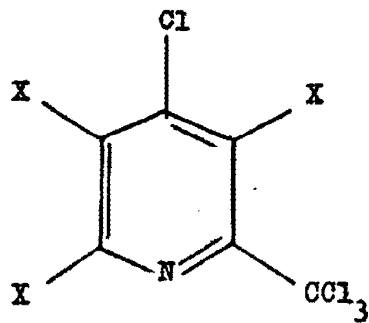
El material de partida 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina puede prepararse por cloración fotoquímica de alfa-picolina a una temperatura comprendida entre, aproximadamente, 50° y 150°C., en presencia de una peque-



la fórmula

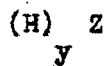


10 y sus sales por adición de ácido, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto 4-amino-policloro-2-(triclorometil)piridina que tiene la fórmula



20

con una base nitrogenada de la fórmula



25

y, si se desea, se hace reaccionar el producto resultante con un ácido para producir una sal por adición, donde, en las fórmulas anteriores, y representa un número entero, cada uno de los X es hidrógeno o cloro y por lo menos dos de los X son cloro, y Z es el resto de una base nitrogenada que tiene una constante de disociación básica mayor de 10^{-7} y tiene por lo menos un grupo HN^{X} en el que cada una

30



de las valencias libres está unidas a carbono, hidrógeno o nitrógeno.

5 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde los compuestos producidos y los materiales de partida empleados son aquellos en que y vale 1 en la fórmula.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, cuando se realiza a temperaturas comprendidas entre 15°, aproximadamente, y 100°C., aproximadamente.

10 4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-3, cuando se realiza en presencia de una base inorgánica como acceptor de cloruro de hidrógeno.

15 5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-3, cuando se realiza en presencia de un exceso de base nitrogenada como acceptor de cloruro de hidrógeno.

6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2-5, donde los compuestos producidos y los materiales de partida empleados son aquellos en que Z en la fórmula es H_2N o $NHCH_3$.

20 7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, cuando se emplea en la producción de 4-amino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina 4-amino-2,3,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina o 4-metilamino-2,3,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina.

25 8. Un procedimiento para la producción de compuestos de 4-amino-policloro-2-(triclorometil)piridina.

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

285178



Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

1 JUL 1957
~~Ministerio de Fomento~~
[Handwritten signature]

285178